

PHASENVERHALTEN UND THERMODYNAMIK FLUIDER STOFFE BEI
TIEFEN TEMPERATUREN UND HOHEN DRÜCKEN

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Reinhold Paas
aus Wattenscheid

Referent: Prof. Dr. G.M. Schneider

Korreferent: Prof. Dr. G. Findenegg

Bochum November 1977

PHASENVERHALTEN UND THERMODYNAMIK FLUIDER STOFFE BEI
TIEFEN TEMPERATUREN UND HOHEN DRÜCKEN

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Reinhold Paas
aus Wattenscheid

Referent: Prof. Dr. G.M. Schneider

Korreferent: Prof. Dr. G. Findenegg

Bochum November 1977



INHALTSVERZEICHNIS

Seite

ZUSAMMENFASSUNG	1
1. EINLEITUNG	3
2. MESSAPPARATUR UND MESSMETHODE	6
2.1 Meßautoklav	6
2.2 Druckerzeugung und Druckmessung	10
2.3 Volumenmeßeinrichtung	13
2.4 Temperaturregelung und -messung	14
2.5 Ausführung der Messung	16
2.5.1 Bestimmung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes des $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ Systems	17
2.5.2 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ Systems	18
2.5.3 Untersuchung des Phasenverhaltens der Squalan + Kohlenwasserstoff Systeme	19
2.5.4 Bestimmung des Gleichgewichtes gas - flüssig des $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ Systems	22
2.6 Reinigung der Substanzen	23
2.7 Analyse der Gasgemische	25
2.7.1 Gasdichtewaage	25
2.7.2 Meßmethode	25
2.7.3 Eichung der Gasdichtewaage	26
2.7.4 Analyse der Squalan + Kohlenwasserstoff Systeme	27

2.8	Meßgenauigkeit	27
2.8.1	Druckmessung	27
2.8.2	Temperaturmessung	28
2.8.3	Konzentrations- und Einfüllgenauigkeit	28
3.	MESSERGEBNISSE	31
3.1	Meßprogramm	31
3.2	Das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$	32
3.3	Das System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$	34
3.4	Das CH_4 + Squalan System	41
3.5	Das C_2H_6 + Squalan System	43
3.6	Das Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$	48
3.7	Die Schmelzdruckkurve des CF_4	53
4.	DISKUSSION	54
4.1	Berechnung der Flüssig-Flüssig-Gleich- gewichtskurve mit einer Anpassungs- gleichung	54
4.2	Thermodynamische Betrachtungen	57
4.2.1	Zur Thermodynamik niedrigmolekularer Mischungen	57
4.2.2	Zur Thermodynamik hochmolekularer Lösungen	61
4.3	Berechnungen zur Druckabhängigkeit der Entmischungstemperatur	63
4.4	Anomalie der Fluorkohlenwasserstoff- mischungen	65

4.4.1	Berechnungen der oberen kritischen Entmischungstemperatur	67
4.5	Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens des CH_4 + Squalan Systems	71
4.5.1	Allgemeine Betrachtung von Polymermischungen	71
4.5.2	Der Polymerisationsgrad	72
4.5.3	Das "hard core" Volumen	74
4.5.4	Die Oberflächengröße oder Kontaktfläche q	75
4.5.5	Berechnung der kombinatorischen Mischungsentropie	76
4.5.6	Bestimmung der Exeßentropie	79
4.5.7	Vergleich verschiedener monomerer Lösungsmittel in der Squalan + Kohlenwasserstoffmischung	81
4.5.8	Berechnung von G_m^E für das CH_4 + Squalan System	84
4.5.9	Berechnung des kritischen Volumenbruches, der kritischen Entmiskonzentration und des kritischen Flory-Parameters	87
4.6	Berechnungen der Gibbs'schen Exeßenergie mit Hilfe verschiedener Ansätze	90
4.6.1	G_m^E berechnet mit dem Porter'schen Ansatz	90
4.6.2	G_m^E Berechnungsmethode nach Neckel	92

4.6.3	Berechnung der G_m^E -Kurve mit Hilfe der Wilson-Gleichung	102
4.6.4	Approximierung der berechneten G_m^E - Kurve mit Hilfe der Redlich-Kister- Gleichung	107
4.7	Erklärung des anomalen Phasenver- haltens des Squalan + C_2H_6 Systems	109
4.7.1	Unterkühlung der Flüssig-Flüssig- Entmischung	109
4.7.2	Allgemeine Betrachtung zur Bildung eines Glaszustandes	110
4.7.3	Deutung des Phasenverhaltens des Squalan + C_2H_6 Systems	111
4.8	Kontinuierliche Übergänge der Phasen- gleichgewichte von binären Mischungen, bei denen eine Komponente CH_4 ist	113

5. TABELLEN DER MESSERGEBNISSE

LITERATURVERZEICHNIS

VERZEICHNIS DER LIEFERFIRMEN

Zusammenfassung

Es wurden Messungen zur Druckabhängigkeit von Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten in binären Gemischen durchgeführt. Als Substanzen wurden die Fluorkohlenstoffe CF_4 und CHF_3 und die Kohlenwasserstoffe CH_4 , C_2H_6 und Squalan verwendet. Die Messungen erstreckten sich über den gesamten Konzentrationsbereich zwischen -185°C und $+40^\circ\text{C}$ und bis zu Drücken von 2000 bar.

Zu diesem Zweck wurde ein Autoklav aus Cu-Be benutzt, der von Schneider und Oeder (1) entwickelt wurde. Die Substanzen in der Zelle wurden mit einem Magnetrührer gerührt.

Als Dichtung wurde metallisches Indium verwendet. Die Phasenübergänge konnten durch zwei kleine Saphirfenster beobachtet werden. Als Kühlmittel wurde flüssiger Stickstoff verwendet. Die Konzentrationen der verschiedenen Mischungen wurden jeweils nach jeder Messung mit einer empfindlichen Gasdichtewaage ermittelt.

In den Gemischen $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$; $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$; $\text{CH}_4 + \text{Squalan}$ und $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Squalan}$ wurden die P-T-Kurven für konstante Konzentrationen gemessen. Für CF_4 wurde bis 1600 bar die Schmelzdruckkurve gemessen. Die ersten zwei Systeme zeigen deutliche Entmischung in zwei flüssige Phasen, das dritte System weist eine Entmischung auf, die einem Gas-Gas-Gleichgewicht 2. Art entspricht, während das vierte System keine detaillierten Schlüsse zuläßt.

Zusätzlich wurde für das $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ System das Gleichgewicht

gas-flüssig vermessen. Die kritische Kurve, die die kritischen Punkte der reinen Komponenten nahezu geradlinig verbindet, konnte experimentell nur angenähert bestimmt werden. Rechnerisch wurde sie durch die Redlich-Kwong-Gleichung dargestellt.

Aus den P-T-Kurven ist ersichtlich, daß für die CH_4 +Fluorkohlenstoffsysteme die Entmischungstemperatur mit steigendem Druck ansteigt, während für die Squalansysteme die Entmischungstemperatur bei steigendem Druck fällt.

Die Ergebnisse werden phasentheoretisch und thermodynamisch diskutiert.

1. Einleitung

Während in einem fluiden Einstoffsystem nur Phasengleichgewichte flüssig-gasförmig vorkommen, existieren bei Mischungen drei verschiedene Arten von Phasengleichgewichten:

flüssig-flüssig; flüssig-gas und gas-gas.

In den letzten Jahren konnte durch Messungen gezeigt werden, daß die Grenzen zwischen den einzelnen Gleichgewichten nicht mehr abgegrenzt werden können, sondern ein kontinuierlicher Übergang vom Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht zum Gas-Gas-Gleichgewicht besteht. Diese Kontinuität konnte erst durch die Entwicklung neuerer Autoklaven gefunden werden, die Hochdruckmessungen bei hohen Temperaturen und bei tiefen Temperaturen zuließen.

In früheren Arbeiten konnte dieser fließende Übergang schon an Mischungen von CO_2 mit Kohlenwasserstoffen verschiedener Kettenlänge und von H_2O mit Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Größe gezeigt werden. Schneider (73, 74 u.a.).

Nachdem Oeder (6) auch in nahezu unpolaren Mischungen von CH_4 und Kohlenwasserstoffen ähnliche kontinuierliche Übergänge zwischen kritischen Erscheinungen im fluiden Zustandsbereich nachweisen konnte, sollte in dieser Arbeit die Reihe fortgeführt werden. Dazu wurden Mischungen von $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$, $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$, $\text{CH}_4 + \text{Squalan}$ und $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Squalan}$ untersucht.

In der ersten Messung wurde zum CH_4 ein zweites kugeliges, unpolares Molekül CF_4 hinzugegeben. Aus vorherigen Messungen

bei Sättigungsdruck von Scott (13) war bekannt, daß dieses System eine typische Flüssig-Flüssig-Entmischung zeigt. In dieser Arbeit sollte nun die Druckabhängigkeit der oberen kritischen Entmischungstemperatur untersucht werden. Dazu mußten Untersuchungen bei Temperaturen bis zu -188°C durchgeführt werden.

Neben der Druckabhängigkeit der oberen kritischen Entmischungstemperatur des $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ Systems, wurde das Flüssig-Gas-Gleichgewicht vermessen. Mit dieser Messung sollte eine Rechnung von Deiters (25) überprüft werden, der die kritische Kurve des Flüssig-Gas-Gleichgewichtes mit Hilfe der Redlich-Kwong-Gleichung berechnet hatte. Die Rechnung lieferte eine nahezu geradlinige Verbindung zwischen den kritischen Punkten der reinen Komponenten.

Wird die unpolare Komponente CF_4 durch die polare CHF_3 ersetzt, so sollte sich die kritische Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtskurve zu höheren Temperaturen verschieben. Auf Grund des permanenten Dipolmomentes treten zusätzliche Wechselwirkungen auf und die gegenseitige Löslichkeit im $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ System sollte abnehmen.

In einer weiteren Messung wurde zum CH_4 als zweite Komponente Squalan gewählt, ein langes Alkan, welches in seiner Dimension schon recht gut als niedrigmolekulares Polymer angesehen werden kann. Squalan (2,6,10,15,19,23-hexamethyl-tetracosan) bietet den Vorteil, daß es auch bei Raumtemperatur noch als Flüssigkeit vorliegt.

Aus den bis dahin bekannten Messungen konnte der Schluß ge-

zogen werden, daß in binären Mischungen von CH_4 mit Kohlenwasserstoffen von sehr hoher Molmasse die Phasengleichgewichte und kritischen Erscheinungen immer mehr dem Bild des Gas-Gas-Gleichgewichtes 2. Art ähneln. Zum anderen sollten die Ergebnisse Aussagen über das Phasenverhalten und die Thermodynamik in Polymerlösungen zulassen.

Eine weitere Messung sollte Aussagen über den Größeneffekt machen. Dazu wurde das Methan durch Äthan im Squalansystem ersetzt. Da Messungen für den höheren Temperaturbereich aus einer früheren Arbeit (72) vorlagen, wo das C_2H_6 + Squalan System eine Flüssig-Flüssig-Entmischung mit einer unteren kritischen Entmischungstemperatur besitzt, wurde im Tieftemperaturbereich eine Flüssig-Flüssig-Entmischung mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur erwartet.

Diese Tieftemperaturentmischung könnte aus phasentheoretischen Gründen nur in einer unterkühlten Schmelze beobachtet werden. Somit wären Überlegungen über die Glasbildung und die Flüssig-Flüssig-Entmischung in der unterkühlten Schmelze möglich. Aus den erhaltenen Daten ließe sich der Schluß ziehen, daß eine Vergrößerung des Alkans vom CH_4 zum C_2H_6 zu einer Verbesserung der gegenseitigen Löslichkeit mit Squalan führte.

Der Grund könnte darin liegen, daß Äthan sich besser in das Segmentgitter des Squalans einbauen läßt als Methan.

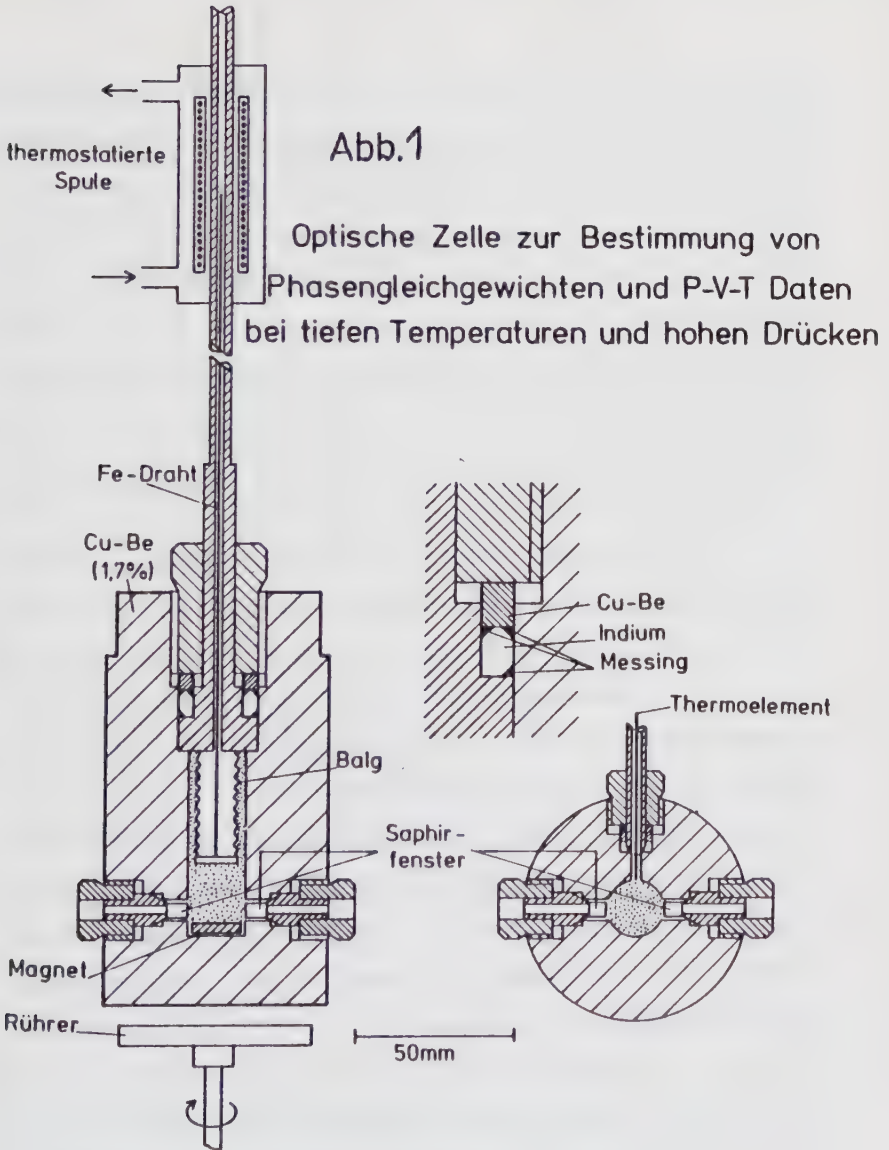
2. Meßapparatur und Meßmethode

Zur Bestimmung von Phasengleichgewichten als Funktion von Konzentration, Temperatur und Druck sind zwei verschiedene Methoden bekannt.

Bei der ersten Methode wird von einer Mischung bekannter Konzentration im heterogenen Zustandsbereich bei eingestellter Temperatur und eingestelltem Druck nach Probenentnahme die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bestimmt. Besonders gut ist diese Methode für Flüssig-Gas-Gleichgewichte bei breiter Gleichgewichtsspindel im $T(x)$ -Diagramm und für Mehrkomponentensysteme zur Bestimmung der Konnoden. Bei der zweiten Methode wird die Mischung bekannter Konzentration im homogenen Zustand eingefüllt. Der Druck oder die Temperatur werden daraufhin so lange variiert, bis es zu einer Phasentrennung kommt. Diese Methode, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde, erlaubt die visuelle Beobachtung von Phasenübergängen homogen-heterogen. Eine optische Meßzelle zur Bestimmung von Phasenübergängen bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken wird bei Schneider (2) beschrieben. Für hohe Temperaturen und hohe Drücke werden weitere Zellen bei Alwani (3) und Liphard (4) beschrieben, siehe auch Übersichtsartikel bei Schneider (5).

2.1 Meßautoklav

Die Abb. 1 zeigt den Meßautoklaven, der von Oeder und Schneider (1) entwickelt wurde. Die Konstruktion stammt von Schneider und wurde später von Oeder neu entwickelt.



Der Meßautoklav besteht aus einer Cu-Be-Legierung mit etwa 1,7% Be (F1). Diese Legierung besitzt eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit, ist nicht magnetisch, zeichnet sich nach einer Wärmebehandlung von vier Stunden bei 330°C durch eine hohe Festigkeit aus und weist keine Kaltbrüchigkeit auf. Der eigentliche Autoklav besteht aus einem 130 mm langem Cu-Be Zylinder. Der Außendurchmesser beträgt 70 mm, der Durchmesser der inneren axialen Bohrung ist 17 mm. Im unteren Teil des Autoklaven sind drei Bohrungen im Winkel von 90° zueinander angebracht.

In die beiden gegenüberliegenden Bohrungen sind zwei konische Fensternippel aus Edelstahl (17-4 PH) (F2) mit Überwurfmuttern aus Cu-Be in den Autoklaven eingeschraubt. Auf die planpolierte Fläche der Fensternippel wurden synthetische Korundzylinder (Durchmesser = Höhe = 5 mm) mit einem Zweikomponentenkleber aufgeklebt.

In die Überwurfmuttern wurden später Gewinde eingeschnitten, um zwei 10 cm lange zylindrische Messingrohre einschrauben zu können. In das hintere Messingrohr wurde eine kleine Glühbirne gesteckt, um das Phasenverhalten im Autoklaven direkt beobachten zu können. Das vordere Messingrohr verhinderte das Kondensieren von Luft direkt auf dem Autoklavenfenster und bündelte das Licht aus dem Autoklaven, so daß das Innere gut mit einer Lupe beobachtet werden konnte.

In die dritte Bohrung führt eine 1/4 Zoll Kapillare. Durch diese Kapillare werden die Substanzen in den Autoklaven gefüllt und gleichzeitig befindet sich ein Stahlmantelthermoelement (Chromel-Alumel) darin, um die Temperatur der zu untersuchenden Gemische im Autoklaven direkt messen zu können.

Die Meßzelle wird am oberen Ende durch einen Bridgmanstempel aus Cu-Be verschlossen, der mit einer großen Schraube aus Cu-Be mit großer Vorspannung in seinen Sitz gepreßt wird. Als Dichtung verwendet man einen ausgestanzten Ring aus metallischem Indium, dessen Ecken angeschrägt sind, um einen besseren Sitz der Deltaringe zu gewährleisten. Die drei Deltaringe aus Messing verhindern bei den hohen Drücken ein Herausfließen des Indiums. Für die Ringdicke des In haben sich 6,6 mm als optimale Stärke erwiesen, da In beim Abkühlen infolge seines großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten stärker schrumpft als das Cu-Be. Ferner reicht diese Dicke aus, um den In-Ring stark genug zusammenzupressen, so daß der hohe Druck während der Messung noch ein leichtes Auseinanderquetschen des auch bei tiefen Temperaturen noch duktilen In bewirken kann. Über das In wird ein gehärteter Ring aus Cu-Be gelegt.

Ein wichtiger Punkt bei der visuellen Beobachtung von Phasenübergängen ist eine wirkungsvolle Rührung, um Temperaturgradienten zu vermeiden und eine gute Durchmischung zu erzielen. Da der Autoklav aus nichtmagnetischem Material besteht, können die Substanzen mit einem Magnetrührer gerührt werden.

Ein Rührstäbchen mit einer versilberten Kupferdrahtspirale wird von außen durch einen Permanentmagneten angetrieben.

2.2 Druckerzeugung und Druckmessung

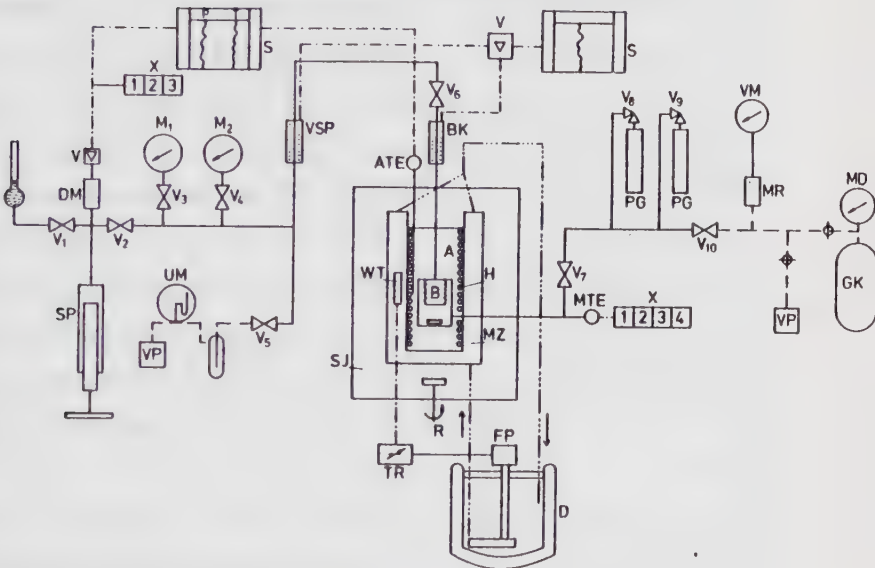
Die Abb. 2 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur. In der Mitte befindet sich der Meßautoklav mit dem Kühlsystem aus Messing und dem Styroporkasten zur zusätzlichen Wärmeisolierung. Rechts ist die Einfüll- bzw. Entnahmeverrichtung und links der druckerzeugende Teil.

Als druckübertragende Medien wurden Isopentan als Flüssigkeit oder Stickstoff als Gas benutzt. Isopentan kann unter Normalbedingungen bis -160°C verwendet werden. Bei Messungen zu noch tieferen Temperaturen muß die Flüssigkeit durch ein Gas ersetzt werden, welches mit einem Kompressor (F3) in den Druckzweig komprimiert wurde.

Der Druck wird über einen Faltenbalg aus Tombak (F4) auf die zu untersuchenden Substanzen übertragen. Der Balg (Länge 37 mm, Außendurchmesser 14,3 mm und 25 Falten) ist an dem oben erwähnten Bridgmanstempel weich angelötet. Die andere Öffnung des Balges wird mit einer Messingplatte verschlossen, in der ein Eisendraht eingelötet ist, um induktiv die Stellung des Balges festzustellen.

Diese Anordnung der Druckübertragung hat den großen Vorteil, daß die zu untersuchenden Substanzen vom Druckmedium getrennt und keine aufwendigen Trennsysteme wie bei anderen Druckapparaturen benötigt werden.

Abb.2 Schema der Versuchsanordnung



Zeichenerklärung:

- Hochdruckleitung
- Vakuumsystem
- Kühlkreislauf
- elektr. Signal

Bezeichnungen:

- | | |
|------------------------------|--------------------------------------|
| A = Autoklav | PG = Probegefäß |
| ATE = Außenthermoelem. | R = Rührmagnet |
| B = Balg | S = Schreiber |
| BK = Balg-Kontrollspule | SJ = Styropor-Isolierung |
| D = Dewargefäß | SP = Spindelpresse |
| DM = Druckmeßdose | TR = Temperaturregler |
| FP = Flügelradpumpe | UM = U-Rohr-Manometer |
| G = Glaskolben | V = Verstärker |
| H = Heizung | V ₁₋₁₀ = Hochdruckventile |
| MD = Dosenmanometer | VM = Vakuum-Meßgerät |
| M _{1,2} = Manometer | VP = Vakuum-Pumpe |
| MR = Vakuum-Meßröhre | VSP = Vergleichspule |
| MTE = Meßthermoelement | WT = Widerstandsthermo- |
| MZ = Messing-Zylinder | meter |
| | X = Digitalvoltmeter |

Für Systeme, bei denen geringste Druckänderungen schon eine Änderung im Phasenverhalten zeigen, hat sich der Tombakbalg nicht als gut erwiesen, da seine Federkonstante zu groß ist. So findet man, daß rund fünf bar nötig sind, um den Balg auszulenken und drei bar, um ihn in die Ursprungslage zurückzudrücken. Dieses Verhalten ist besonders von Nachteil, wenn nur maximale Drücke von 80 bar aufzuwenden sind, um z.B. von einem System das Phasenverhalten eines Gas-Flüssig-Gleichgewichtes zu bestimmen. Daher wurde der Tombakbalg später durch einen Reinnickel-Balg (F5) ausgetauscht, bei dem sich schon Druckänderungen unter einem bar bemerkbar machen.

Um bei der Entmischung den Druck und die Temperatur möglichst schnell ablesen zu können, werden die korrespondierenden Wertepaare auf zwei Digitalvoltmetern (F6) abgelesen. Die Druckmessung geschieht mit einer Druckmeßdose (F7), in der sich bei einer Druckänderung der Widerstand eines Dehnungsmeßstreifens ändert. Das elektrische Signal wird über einen Verstärker (F8) zu einem Schreiber gegeben und während der Messung fortlaufend mitgeschrieben.

Da die Druckmeßdosen eine Hysterese aufweisen, ist es nötig, die Werte im Abstand von einem halben Jahr mit einer Druckwaage zu überprüfen.

Zusätzlich sind in der Apparatur noch zwei Bourdon-Manometer (F9) eingebaut. Das eine hat einen Druckbereich von 0 - 3000 bar und dient nur zur orientierenden Einstellung, während das genaue Ablesen des Druckes über das Digitalvoltmeter

erfolgte. Das zweite Manometer beschreibt den Bereich von 0 - 340 bar und wurde benutzt, um daran den Druck für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht abzulesen. Auf die Druckmeßdose mußte in diesem Bereich verzichtet werden, weil die zu messenden Drücke unter 80 bar lagen und die Druckmeßdose im Bereich unter 100 bar nicht geeicht und kontrolliert werden konnte.

Der übrige Hochdruckteil besteht aus käuflichen Ventilen und Kapillaren (F 10), die für Drücke bis zu 4000 bar ausgelegt sind. Der Druck in der Apparatur wird mit einer Spindelpresse oder mit einem Kompressor erzeugt.

2.3 Volumenmeßeinrichtung

Oeder benutzte die Apparatur zusätzlich zur Bestimmung von PVT-Daten. Dazu benötigte er die Kenntnis der Stellung des Balges. In dieser Arbeit wurden keine Volumendaten ermittelt. Die Stellung des Balges ist nur wichtig, um eine Zerstörung des Balges durch einseitige Druckbelastung zu vermeiden. In der Bodenplatte am Ende des Balges befindet sich ein 31 cm langer Eisendraht, der in die obere Einfüllkapillare der Druckflüssigkeit ragt. Um die Kapillare ist eine magnetische Spule montiert. Sämtliche Daten hierfür befinden sich bei Oeder (6). Bei einer Verschiebung des Balges ändert sich über den Eisendraht der induktive Widerstand der Spule, der in einer Brückenschaltung mit einer Trägerfrequenzmeßbrücke mit angeschlossenem Schreiber gemessen wird.

2.4 Temperaturregelung und -messung

Um den Autoklaven auf tiefe Temperaturen zu bringen, wird flüssiger Stickstoff aus einem 4 l Dewar mit einer Flügelradpumpe durch einen Messingblock von 20 mm Wandstärke mit acht Bohrungen gepumpt. Der nicht verdampfte Stickstoff wird durch ein versilbertes Vakuummantelrohr aus Glas zum Dewar zurückgeführt.

Da die Methode der Temperaturvariation für die Bestimmung des Gleichgewichtes flüssig-flüssig gewählt wurde, senkt man zu jedem eingestellten Druck die Temperatur. Nach dem Erreichen des heterogenen Phasengebietes erhöht man die Temperatur mit einer Heizung, um wieder in das homogene Gebiet zu gelangen. Die Heizung ist spiralförmig in eine Nut des Autoklaven eingelötet.

Für die Bestimmung der Gas-Flüssig-Gleichgewichte hingegen wurde die Druckvariation gewählt. Hierbei wird der Druck bei konstanter Temperatur verändert. Die Temperatur kann auf besser als 0,5 Grad konstant gehalten werden, da sich der Autoklav durch die Raumtemperatur so langsam erwärmt. Die Erwärmung beträgt etwa 10° pro Stunde und ist somit so langsam, daß die Temperatur für einen Gas-Flüssig-Gleichgewichtspunkt auf der P(T)-Kurve als konstant angesehen werden kann. Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß mit der Heizung gegen den durchgepumpten Stickstoff geheizt wird. Auch hierbei sind nach der Temperaturgleichgewichtseinstellung Messungen von 0,5 Grad Genauigkeit zu erzielen.

Zur thermischen Isolierung ist der Autoklav und der Kühlman-

tel von einem Styroporblock umgeben. Auf der Vorder- und Hinterseite befindet sich ein Loch, durch welches das Innere des Autoklaven beobachtet werden kann.

Die Messung der Temperatur erfolgt direkt im Zellinneren mit einem Chromel-Alumel-Stahlmantelthermoelement von 1 mm Durchmesser. Die Thermospannung wird an einem fünfstelligen Digitalvoltmeter abgelesen. Die Vergleichsstelle des Thermoelementes befindet sich in einem Dewar mit Eis-Wasser.

Bei verschiedenen Temperaturen wurde die Thermospannung des Thermoelementes geeicht. Da es für tiefe Temperaturen nur sehr wenige Fixpunkte gibt, wurde die Thermospannung für die Temperatur des flüssigen Stickstoffs bestimmt und mit einem Thermometer von 1/10 Grad Genauigkeit verglichen.

Wesentlich genauer war die Bestimmung der Thermospannung bei Temperaturen über 0° C, da hier Eichthermometer zur Verfügung stehen mit einer Genauigkeit von 1/100 Grad. Hierzu wurden fünf Temperaturen zwischen 20° und 100° C gewählt. Die erhaltenen Thermospannungen stimmen gut mit der von Peter (7) benutzten Gleichung

$$E = a + bt + ct^2 \quad \text{Überein.}$$

E = Thermospannung; t = Temperatur in °C .

Für die Konstanten ergaben sich folgende Werte:

$$a = -1,7069 \cdot 10^{-2}$$

$$b = +4,0445 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1} \cdot \text{mV}$$

$$c = -5,480 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2} \cdot \text{mV}$$

Peter bestimmte in seiner Arbeit die Thermospannung bei der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs, die mit einem

Sauerstoff-Dampfdruckthermometer gemessen wurde. Als zweiten und dritten Punkt zog er die Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffs und die Schmelztemperatur des Eises hinzu.

2.5 Ausführung der Messung

Um die Meßzelle mit der binären Mischung füllen zu können, wurden die Volumina der einzelnen Komponenten im flüssigen Zustand mit Hilfe eines selbstaufgestellten Wang-Programms berechnet. Die benötigten Dichtedaten wurden Literaturstellen entnommen. Knobler und Pings (8) geben die Dichten des flüssigen CF_4 an. Die Werte von CH_4 und C_2H_6 wurden den Zusammenstellungen von Din (9) entnommen; für Squalan konnten Werte von Kuss (10) benutzt werden; für das flüssige CHF_3 wurden Werte von Hou (11) und Gallant (12) hinzugezogen. Als Bezugstemperatur für die Berechnung der Molenbrüche wurde die Einfülltemperatur in den Autoklaven gewählt.

Für alle Systeme bis auf die Untersuchung des Phasengleichgewichtes flüssig-flüssig im System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ konnte Isopentan als Druckmedium verwendet werden. Da Isopentan eine Schmelztemperatur von -157°C besitzt und die oberen kritischen Entmischungstemperaturen im System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ unterhalb von -165°C liegen, wurde hierfür Stickstoff als Druckmedium gewählt, welches mit einem Gaskompressor in den Druckzweig gedrückt wurde.

2.5.1 Bestimmung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes des CH₄ + CF₄ Systems

Bei der Bestimmung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes für das System CH₄ + CF₄ wurde das Gemisch bei -180°C in den Autoklaven einkondensiert. Durch Temperaturerhöhung auf -140°C konnten so Drücke bis zu 1600 bar erzielt werden. Das Gemisch wurde entsprechend dem Rechenprogramm synthetisch in einem 6l Glaskolben hergestellt (genauer Abfüll- und Reinigungsvorgang siehe unter 2.6). Anschließend wurde die Mischung in eine Cu-Be Bombe mit 8,7 cm³ Inhalt einkondensiert.

Die Bombe wurde an die Einfüllkapillare des Meßautoklaven angeschlossen, der schon die gewünschte Temperatur erreicht hatte. Sämtliche Kapillaren und der Autoklav waren zuvor auf 10⁻² Torr evakuiert worden. Mit einem Heizluftgebläse (max. Temperatur 600°C) wurde die Bombe schnellstens auf rund 60°C erwärmt. Mit dieser Methode war es möglich, den Bombeninhalt nahezu quantitativ in die Meßzelle zu überführen. Gleichzeitig wurde der Überdruck aus der Bombe in den Autoklaven abgeführt und die Verlustrate an herausgedrücktem Gas sehr niedrig gehalten.

Nach jeder Messung wurde der Bombenrestinhalt in einen kalibrierten Kühlfinger einkondensiert. Die Restmenge betrug jeweils weniger als 0,1 ml.

Nachdem die Meßzelle gefüllt war, wurde die Temperatur mit

der Heizung um rund 40° erhöht, um sicher im homogenen Gebiet zu sein. Danach wurde der Druck maximal erhöht, welches an der maximalen Auslenkung des Balges auf dem Schreiber beobachtet werden konnte. Anschließend wurde die Temperatur mit 2° pro Minute gesenkt und bei Auftreten einer zweiten Phase wurden Druck und Temperatur auf den Digitalvoltmetern abgelesen. Nach dem Ablesen wurde die Mischung durch Temperaturerhöhung wieder homogenisiert, der Druck um 100 bar gesenkt und die Temperatur wie oben bis zur nächsten Entmischung gesenkt. Um Temperatur- und eventuelle Konzentrationsgradienten auszuschließen wurde während allen Messungen mit gleicher Rührgeschwindigkeit gerührt.

Nach abgeschlossener Messung wurde der Zellinhalt total verdampft und in einem evakuierten 6l Glaskolben aufgefangen und zur Kontrolle an einer Gasdichtewaage die Konzentration bestimmt (näheres unter 2.7).

2.5.2 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ Systems

Für das System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ wurde ebenfalls die oben beschriebene Methode verwandt. CHF_3 wurde bei -140°C einkondensiert und CH_4 mußte hinzugeedrückt werden, um ausreichend hohe Drücke zu erzielen. Der Versuch, vorher synthetisch hergestellte Mischungen bei tiefen Temperaturen im Autoklaven einzukondensieren, schlug fehl, da beim Aufheizen nicht genügend hohe Drücke erreicht wurden.

Daher wurde nur das CHF_3 zuvor in den Autoklaven einkonden-

siert und die restliche Menge an CH_4 mit einem Gaskompressor dazugedrückt. Da man die zugegebene Menge CH_4 nicht genau kennt, sind Konzentrationsvoraussagen, wie es beim $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ System der Fall ist, nicht möglich. Der Autoklaveninhalt wurde nach jeder Messung wie oben geleert und die Konzentration bestimmt.

Die einzelnen P(T)-IsoPLEthen konnten nur bis zu einem Druck von 300 bar deutlich beobachtet werden. Bei tieferen Drücken war keine genaue Aussage mehr möglich. Der Grund könnte vielleicht darin liegen, daß es sich bei tieferen Drücken um ein isooPTisches System handelt. Hinweise auf eine Entmischung unter 300 bar könnten durch Probeentnahme und anschließende gaschromatografische Konzentrationsbestimmung gegeben werden.

2.5.3 Untersuchung des Phasenverhaltens der Squalan+Kohlenwasserstoff Systeme

Für die Squalan + Kohlenwasserstoff Systeme konnte die oben beschriebene Einfüllmethode nicht gewählt werden, da Squalan schon bei -97°C fest wird. Aus dem Kurvenverlauf der Abb. 3 ist ersichtlich, daß Squalan bei dieser Temperatur einen glasartigen Umwandlungspunkt aufweist. Die Untersuchung wurde mit einem DSC-Gerät (F 11) durchgeführt.

Auf Grund der frühen Erstarrung des Squalan wurde es bei Raumtemperatur mit einer medizinischen Spritze in den evakuierten Autoklaven hineingesogen. Da die Zuleitungskapillare zum Autoklaven mit dem Stahlmantelthermoelement aus-

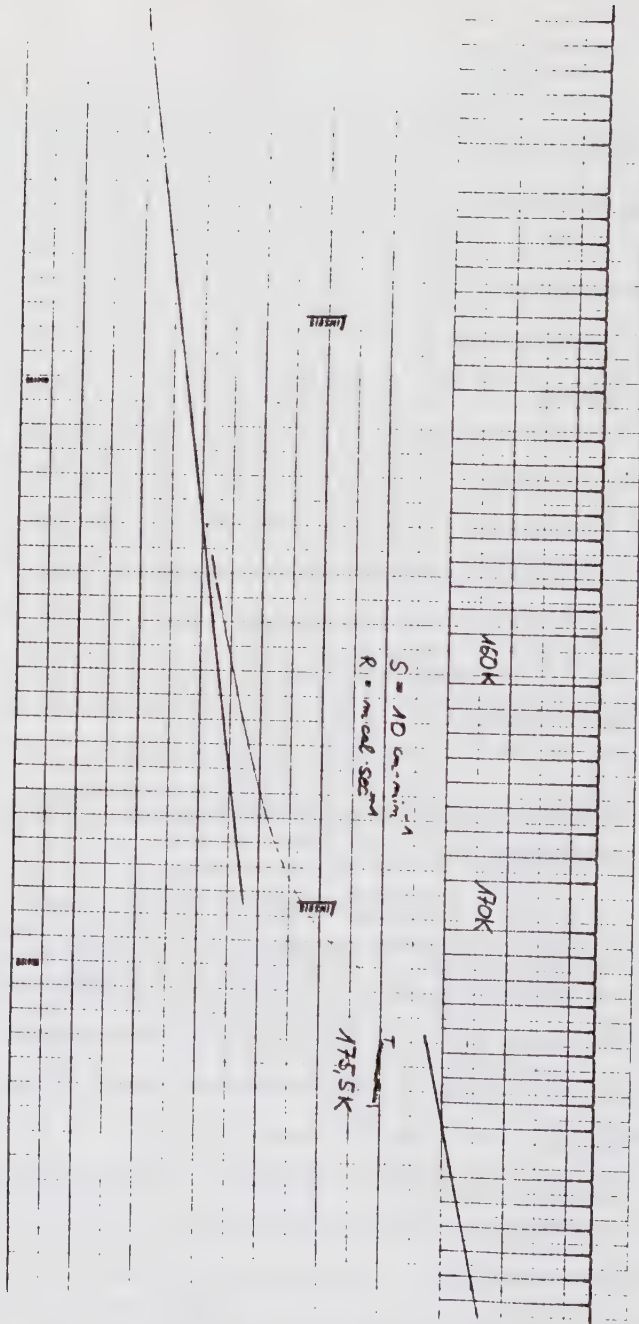


Abb. 3 : Untersuchung des Squalans mit einem DSC - Gerät
nach Umwandlungspunkten

gefüttert ist, betrugen die Verluste an Squalan maximal $0,05 \text{ cm}^3$.

Nach dem Einfüllen des Squalans wurde dann CH_4 bzw. C_2H_6 mit einem Gaskompressor bis auf 2000 bar hinzugeedrückt. Anschließend wurde die Temperatur gesenkt und durch die Saphirfenster der Übergang homogen-heterogen beobachtet. Die entsprechenden Temperatur-Druck-Werte wurden an den Digitalvoltmetern abgelesen.

Nach erfolgter Messung wurden die Gase in einem Glaskolben mit bekanntem Volumen aufgefangen und der resultierende Druck bestimmt. Aus den bekannten PVT-Daten des gasförmigen Methans und Äthans konnte die Molzahl berechnet werden.

Um ein Mitreißen von Squalan zu vermeiden, wurde es in einer Kühlfalle mit CO_2 + Alkohol kondensiert. Der Dampfdruck ist bei dieser Temperatur vernachlässigbar klein, obwohl keine Daten bekannt sind.

Da die kritische Temperatur des C_2H_6 32°C und der kritische Druck 35 bar beträgt, mußte die 1l Stahlflasche mit Äthan auf Temperaturen von etwa 80° aufgeheizt werden, um einen Vordruck von gut 100 bar zu erreichen. Der Gaskompressor benötigt mindestens einen Vordruck von 80 bar, um Gase komprimieren zu können.

2.5.4 Bestimmung des Gleichgewichtes gas-flüssig des

CH₄ + CF₄ Systems

Für die Untersuchung des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes im CH₄ + CF₄ System wurde die Mischung synthetisch hergestellt und in den Autoklaven soviel Substanz einkondensiert, daß ein maximaler Druck von 80 bar auftrat. Um zu niedrigeren Drücken bis zu 10 bar zu gelangen, reichten meistens Temperaturerniedrigungen auf -110° bis -120°C aus; ansonsten wurden kleine Mengen an Substanz aus dem homogenen Bereich herausgelassen und in einem Glaskolben aufgefangen.

Alle Versuche mißlangen, das Gas-Flüssig-Gleichgewicht optisch zu beobachten. In der oben beschriebenen Meßzelle erschienen zunächst die Saphirfenster als zu klein, um genaue Beobachtungen durchführen zu können. Daher wurde der Versuch unternommen, die Zelle von Liphard zu benutzen, da diese größere Fenster besitzt. Als Nachteil stellte sich heraus, daß der O-Ring (Dichtungsring aus Viton) am Stempel bei den tiefen Temperaturen zu unelastisch wird und ein reibungsloses Gleiten des Stempels nicht mehr möglich war. Daraufhin wurden Materialien gesucht, die kleinsten Druckänderungen nachgeben. Es wurde ein Rein-Nickel-Balg an Stelle des Tombakbalges an den Bridgmanstempel gelötet. Der Ni-Balg führt bei voller Schreiberbreite eine Wegänderung von 1,3 mm aus.

Zur Bestimmung der Gas-Flüssig-Gleichgewichte wurde mit Hilfe der Schreiberstellung der Ni-Balg maximal ausgelenkt und dann isotherm um jeweils eine Spindelpresseumdrehung

die Stellung des Balges bis zur geringsten Auslenkung verändert und der Druck bei jeder Umdrehung am Heise Manometer abgelesen.

Aus der Auftragung des Druckes gegen die Zahl der Umdrehungen konnte an den auftretenden Knickpunkten der Gleichgewichtsdruck abgelesen werden. Die erhaltenen Knickpunkte lagen für die verschiedenen Temperaturen auf einer Kurve. Zur Kontrolle wurde die gleiche Konzentration bei der gleichen Temperatur nochmals untersucht, indem die Spindel isotherm so lange gedreht wurde bis der Druck konstant blieb. Die auf diese Weise ermittelten Werte fielen auf die wie oben bestimmten Isoplethen.

2.6 Reinigung der Substanzen

Die Fluorkohlenstoffe CF_4 und CHF_3 wurden mit einer Reinheit von 99,7 bzw. 98,0% geliefert. Das Methan wies eine Reinheit von 99,995% und das Äthan eine von 99,95% auf. Alle Gase wurden von der Firma Messer Griesheim (F 12) geliefert. Das Squalan wurde als "purum Qualität" von der Firma WGA (F13) bezogen und hatte nach einer GC-Analyse eine Reinheit von 95%.

Die Gase, deren Mischungen synthetisch hergestellt wurden, wurden vor dem Kondensieren in den Autoklaven nachgereinigt. Das Gas entnahm man einer Gasflasche und kondensierte es in ein kalibriertes Bürettenrohr. Der Dampfraum über der festen Phase wurde solange mit einer Ölpumpe entfernt, bis sich der

Druck nicht mehr änderte. Dann ließ man die Probe bis zu einer Atmosphäre wieder verdampfen.

So konnten durch wiederholtes Abpumpen der Gasphase über der festen Phase die leichtersiedenden Bestandteile entfernt werden. Da nur die Mittelfraktion verwendet wurde, konnten sich die tiefersiedenden Bestandteile im Rückstand ansammeln. Bei den synthetisch hergestellten Mischungen wurde der Druck jeder Substanz zuvor ausgerechnet. Die gereinigte feste Substanz wurde verdampft und über ein Manometer strömte das Gas in einen evakuierten Glaskolben, das zweite gereinigte Gas wurde aus einer Cu-Be Bombe bis zum gewünschten Druck dazugedrückt. Dieses synthetische Gemisch wurde anschließend in eine größere Bombe einkondensiert und an die Einfüllkapillare zum Autoklaven gehängt.

Bei den Systemen CH_4 + Squalan, C_2H_6 + Squalan und CH_4 + CHF_3 mußten die gasförmigen Kohlenwasserstoffe ungereinigt mit einem Gaskompressor hinzugedrückt werden.

Das als purum gekaufte Squalan zeigte eine deutliche Verunreinigung. Daher wurde versucht, das Squalan durch Destillation zu reinigen. Versuche von Liphard (4), es mit einer Spaltrohrkolonne zu destillieren schlugen fehl, da daß Squalan wahrscheinlich zu viskos ist und sämtliche Spalten sehr schnell verschließt.

Deshalb wurde statt dessen eine verspiegelte Vigreux-Kolonne von 30 cm Länge benutzt und die Substanz bei einer Badtemperatur von 280°C und einem Vakuum von $3 \cdot 10^{-2}$ Torr destilliert. Die Hauptfraktion destilliert bei $170 - 180^\circ\text{C}$. Die Reinheit

wurde gaschromatografisch untersucht. Die tiefersiedende Verunreinigung konnte vollständig entfernt werden. Eine Schulter im Hauptpeak rührte vom Squalen her, was noch mit etwa 1% im Squalen verbleibt und nicht abgetrennt werden konnte.

2.7 Analyse der Gasgemische

2.7.1 Gasdichtewaage

Die Zusammensetzung der binären Gasgemische wurde mit einer Gasdichtewaage nach Lehrer und Kuss (F14) bestimmt. Die elektromagnetische Gasdichtewaage besteht aus einem Balken, an dessen einem Arm sich eine Quarzhohlkugel befindet, während der andere Arm ein Gegengewicht mit gleicher Oberfläche trägt. Wird die Gaswaage mit einem Gasgemisch gefüllt, so erfährt die Quarzkugel einen Auftrieb, der magnetisch kompensiert wird.

2.7.2 Meßmethode

Die Apparatur und die Waage wurden evakuiert und der Nullpunkt des Waagebalkens bei einer Temperatur von 25°C eingestellt. Anschließend wurde die Apparatur mit etwa 60 Torr des zu analysierenden Gasgemisches gefüllt. Der entsprechende Druck wurde mit einem Kathetometer an einem Hg-Manometer abgelesen. Anschließend wurde die Spannung zur Kompensation des Auftriebes über einen Widerstand von 5 Ohm abgegriffen und digital abgelesen. Daraufhin wurde der Druck erniedrigt und wie oben die Spannung bestimmt. Die erhaltenen Meßwerte

zwischen 35 und 70 Torr liegen auf einer Geraden.

2.7.3 Eichung der Gasdichtewaage

Mit der Gaswaage, die immer auf $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}$ thermostatisiert war, wurden zur Kontrolle der Waage und der Reinheit der Substanzen vor jeder Meßreihe Eichgeraden aufgenommen. Für Argon und die gereinigten Gase CF_4 , CHF_3 , CH_4 und C_2H_6 wurden die Kompensationsspannungen in Abhängigkeit vom Druck bis 70 Torr bestimmt. Der abgelesene Druck am Manometer mußte bei der entsprechenden Raumtemperatur mit Hilfe der Kohlrausch-Tabellen umgerechnet werden. Die Abweichungen bei den einzelnen Geraden waren kleiner als 0,5%.

Der Druck von 50 Torr erwies sich als der geeignetste, bei dem die Bestimmung der Molmasse der verschiedenen Gase den geringsten Fehler zeigte.

Die gesuchte Molmasse ergibt sich zu:

$$M_x = \frac{U_x}{U_E} M_E \quad (\text{Gl. 1})$$

M_E = Molmasse des Eichgases Ar

U_E = Kompensationsspannung für 50 Torr Ar

U_x = Kompensationsspannung der gesuchten Molmasse bei 50 Torr

Für das binäre System ergibt sich aus dem gefundenen Wert $M_{x\text{bin}}$ der Molenbruch zu:

$$x_1 = \frac{M_{x\text{bin}} - M_2}{M_1 - M_2} \quad (\text{Gl. 2})$$

M_1 und M_2 sind die Molmassen der reinen Gase.

2.7.4 Analyse der Squalan + Kohlenwasserstoff Systeme

Das Squalan wurde mit einer medizinischen Spritze in den evakuierten Autoklaven gedrückt. Die genaue Menge wurde durch Wägung vor und nach dem Einfüllen bestimmt. Mit den bekannten Dichtedaten von Kuss konnte das Volumen berechnet werden. Die mit einem Gaskompressor dazugedrückten Gase wurden nach jeder Messung in einem Glaskolben mit bekanntem Volumen aufgefangen, und an einem Manometer wurde der Druck bestimmt. Das eventuell störende Squalan wurde in einer Kühlfalle aufgefangen. Aus den Daten konnten die Molenbrüche bzw. Gewichtsbrüche der einzelnen Komponenten erhalten werden.

2.8 Meßgenauigkeit

2.8.1 Druckmessung

Da die Heise-Manometer nur zur orientierenden Einstellung benutzt wurden, mußte nur die Druckmeßdose mit einer Druckwaage überprüft werden. Es wurde eine Eichgerade im Bereich von 200 bis 2000 bar während der Meßreihen mehrmals aufgenommen. Die Abweichungen betragen im Bereich von 200 bis 400 bar und ab 1400 bar etwa 0,3%. Im mittleren Druckbereich zwischen 400 und 1400 bar fielen die gemessenen Eichgeraden aufeinander.

Für die Bestimmung der Gas-Flüssig-Gleichgewichte stand nur ein Manometer bis 340 bar zur Verfügung. Hier wurde auf die Druckmeßdose verzichtet, da eine Eichung erst ab 200 bar

möglich ist und die interessierenden Drücke bei 10 - 50 bar lagen. Das Manometer konnte nicht geeicht werden, und es wurde die vom Hersteller angegebene Genauigkeit von 0,1% vom Endausschlag zu Grunde gelegt.

2.8.2 Temperaturmessung

Die Temperatur wurde mit einem fünfstelligen Digitalvoltmeter Keithley 171 mit einer Genauigkeit von 0,05% abgelesen. Für die verschiedenen Meßreihen lagen die Thermospannungen zwischen + 2,00 und - 5,45 mV. Es ergibt sich eine Genauigkeit von $\pm 0,2$ Grad.

2.8.3 Konzentrations- und Einfüllgenauigkeit

Die Molmassenbestimmung der reinen Gase ist mit einem Fehler von maximal $\pm 0,3$ % behaftet. Diese Abweichung wurde auch für die mittlere Molmasse der Gemische zu Grunde gelegt.

Als Fehlerquellen können angesehen werden:

1. Druckablesung mit dem Kathetometer
2. Spannungskompensation mit der Gasdichtewaage
3. Rest im Glaskolben beim Einkondensieren der synthetischen Mischung
4. Rest in der Bombe beim Einkondensieren in den Autoklaven
5. Verluste beim totalen Verdampfen und Auffangen der Mischung aus der Meßzelle
6. Mitreißen von Squalan in den Glaskolben
7. Wägefehler zur Bestimmung der Squalanmengen
8. Druckablesung am Manometer zur Bestimmung der CH_4 bzw. C_2H_6 Gasmengen

zu 1. Das Kathetometer konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ mm abgelesen werden, was einem Fehler von 0,1 % entspricht.

zu 2. Das Digitalvoltmeter weist eine Genauigkeit von 0,1 % auf. Die Einstellung des neuen Nullpunktes zur Kompensation des eingestellten Gasdruckes kann auf ± 1 mV genau abgelesen werden.

zu 3. Nach dem Einkondensieren der Hauptmenge aus dem Glaskolben in die Cu-Be Bombe wurde zunächst der Rest zur besseren Kontrolle in den kalibrierten Kühlfinger einkondensiert. Bei geschlossenem Hahn zum Glaskolben wurde dann der Rest bei verkleinertem Volumen bis auf besser als 5 Torr in die Bombe gebracht. Hierbei ergeben sich Ungenauigkeiten von weniger als 0,5 %, so daß eine Konzentrationsvorhersage sehr gut möglich ist.

zu 4. Hierbei muß mit einem maximalen Fehler von 1 % gerechnet werden. Der Rest in der Bombe wurde in den kalibrierten Kühlfinger einkondensiert und die Menge bestimmt. Sie lag immer unter 0,1 ml.

zu 5. Verluste beim totalen Verdampfen aus der Meßzelle und Auffangen in den Glaskolben sind nicht auszuschließen. Obwohl keine genauen Mengen angegeben werden können, kann man mit einem Fehler von 0,1 % rechnen.

zu 6. Beim Auffangen des Gases aus dem Autoklaven in den Glaskolben können auch kleinere Mengen an Squalan bei der Untersuchung der Squalan + Kohlenwasserstoff Systeme mitgerissen werden, die die Druckmessung stören könnten.

Da der Dampfdruck des Squalan bei Raumtemperatur so gering sein dürfte, wird die Abweichung allerdings minimal sein.

zu 7. Die Bestimmung der Squalanmenge in der medizinischen Spritze erfolgte durch Wägung. Es wurde die Spritze vor dem Einfüllen und nach dem Einspritzen gewogen. Die Menge kann auf ± 5 mg gewogen werden, was einem Fehler in der Molmasse von 0,002 % entspricht.

zu 8. Der Druck des aufgefangenen Gases wurde an einem Hg-Manometer abgelesen. Der Druck konnte auf $\pm 0,5$ Torr abgelesen werden, was einem Fehler in der Molzahl von 1 % entspricht. Bei der Bestimmung der Gasmenge wurde das ideale Gasgesetz zu Grunde gelegt.

3. Meßergebnisse

3.1 Meßprogramm

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Messungen durchgeführt:

a) Binäre Systeme

$\text{CH}_4 + \text{CF}_4$, $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$, $\text{CH}_4 + \text{Squalan}$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Squalan}$

Es wurde die Druckabhängigkeit der Entmischungstemperaturen in folgenden Bereichen untersucht:

System	mol% Bereich bezogen auf die 2. Komponente	Temperaturbereich in °C	Druckbereich in bar
$\text{CH}_4 + \text{CF}_4$	5 - 93	-180 - -155	130 - 1600
$\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$	14 - 57	-115 - - 98	250 - 1850
Squalan + CH_4	10 - 90	-140 - +55	850 - 1850
Squalan + C_2H_6	35 - 80	-110 - -45	200 - 1900
$\text{CH}_4 + \text{CF}_4$	22 - 77	-118 - -47	10 - 47

Für die Squalan + Kohlenwasserstoff Systeme ist die Konzentration in Gewichtsprozenten angegeben.

Die Angaben für das letzte System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ beziehen sich auf die Bestimmung des Gas - Flüssig - Gleichgewichtes.

b) Schmelzdruckkurve von CF_4

Die Schmelzdruckkurve wurde bis 1600 bar vermessen.

3.2 Das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$

Es wurden nach der oben beschriebenen Methode (2.5) P(T)-Kurven konstanter Konzentration aufgenommen.

Abb. 4 zeigt die Isoplethen im Konzentrationsbereich von 0 bis 100 mol% CF_4 . Die Kurven zeigen, daß mit steigendem Druck auch die Entmischungstemperatur ansteigt. Deutlich sind die unterschiedlichen Steigungen bei den verschiedenen Konzentrationen zu erkennen. Die Kurven mit hohem und niedrigem CF_4 - Anteil verlaufen flacher als die Isoplethen mit Konzentrationen zwischen 30 und 50 mol% CF_4 . Einige Isoplethen weisen einen Knickpunkt auf, was neben dem Auftreten eines Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes bei hohen Drücken auf ein Flüssig-Fest-Gleichgewicht hinweist.

Aus den P(T)-Kurven wurden isobare T(x)-Diagramme gezeichnet, die in Abb. 5 dargestellt sind. Die kritische Konzentration, die analog der Regel der geradlinigen Mittellinie von Cailleteau und Mathias bestimmt wurde, liegt bei 43 mol% CF_4 . Auch Scott (13) fand bei seinen Messungen, die er bei Sättigungsdruck durchführte 43 mol% CF_4 .

Die Mischungslücke wird bei hohen und tiefen CF_4 Konzentrationen von dem Flüssig-Fest-Gleichgewicht begrenzt. Wie bei anderen binären Systemen steigt die obere kritische Entmischungstemperatur mit steigendem Druck. Da jedoch das Flüssig-Fest-Gleichgewichtsgebiet mit dem Druck schneller ansteigt, verkleinert sich die Mischungslücke flüssig-flüssig immer mehr, um bei hohen Drücken (etwa bei 1900 bar)

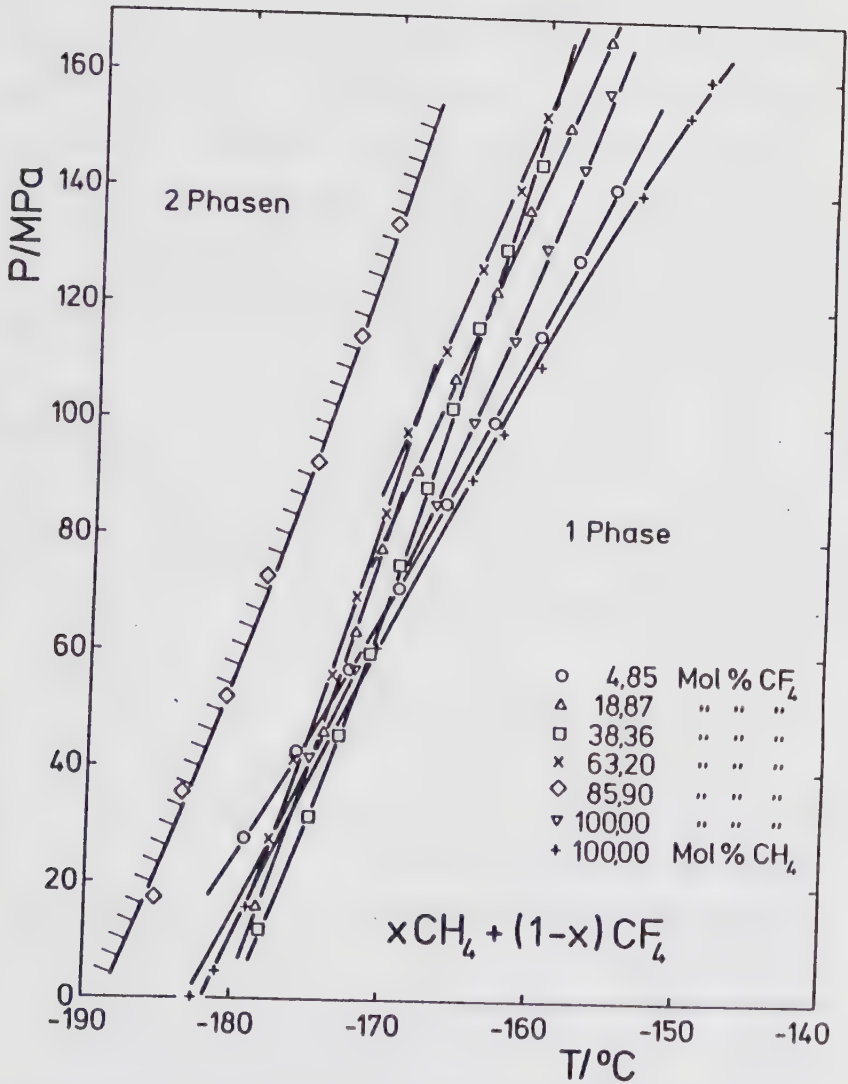


Abb. 4 : $P(T)$ -Isoplethen für das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$

unter die Kristallisationsfläche zu verschwinden.

Auch die Tripelpunktstemperaturen weisen eine positive Druckabhängigkeit auf. Die Konzentrationen der flüssigen Gleichgewichtsphasen auf der Tripelpunktskurve werden mit steigendem Druck weiter zur kritischen Konzentration verschoben und fallen bei hohen Drücken mit der oberen kritischen Entmischungskonzentration zusammen. Ähnliche Phänomene wurden schon bei Schneider (14) am System Acetonitril+Wasser, von Roth (15) am System Cyclohexan+Methanol und von Paas (16) am System $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3$ beobachtet.

Die Abb. 6 zeigt aus $P(T)$ -Kurven interpolierte $P(x)$ -Kurven. Hierbei handelt es sich um untere kritische Entmischungsdruöcke. Es zeigt sich, daß mit steigender Temperatur der Druck ansteigt, d.h. die gegenseitige Löslichkeit mit steigendem Druck abnimmt.

3.3 Das System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$

Wie in dem $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ System zeigen die $P(T)$ -Kurven eine positive Abhängigkeit vom Druck.

Die kritische Konzentration ergibt sich aus dem $T(x)$ -Diagramm zu 34 mol% CHF_3 und wurde wie oben analog zur Cailletet-Mathias-Regel bestimmt.

Abb. 7 zeigt die $P(T)$ -Kurven des Systems $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$. Im Gegensatz zum $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ System verlaufen die Kurven viel steiler. In diesem System wurden nur Flüssig-Flüssig-Entmischungskurven vermessen. Die Kreuze stellen die kritische

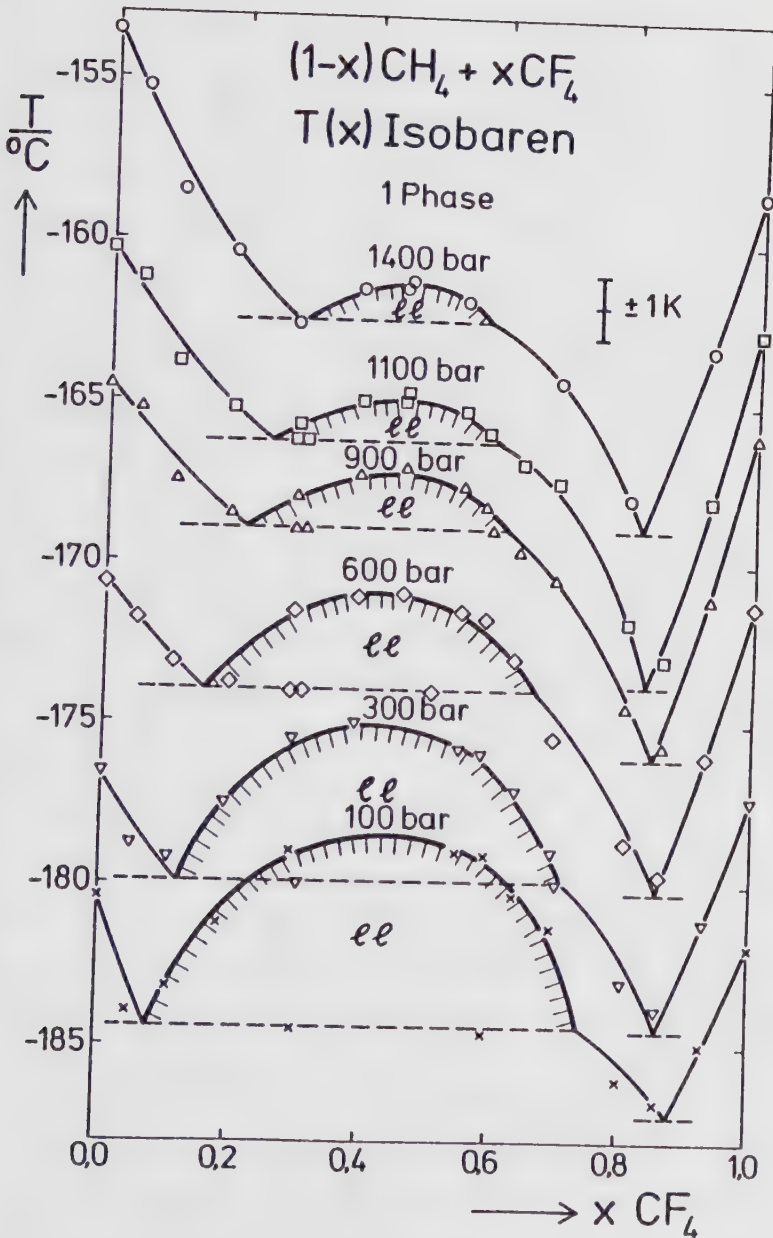


Abb. 5 : Isobare T(x)-Schnitte für das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$

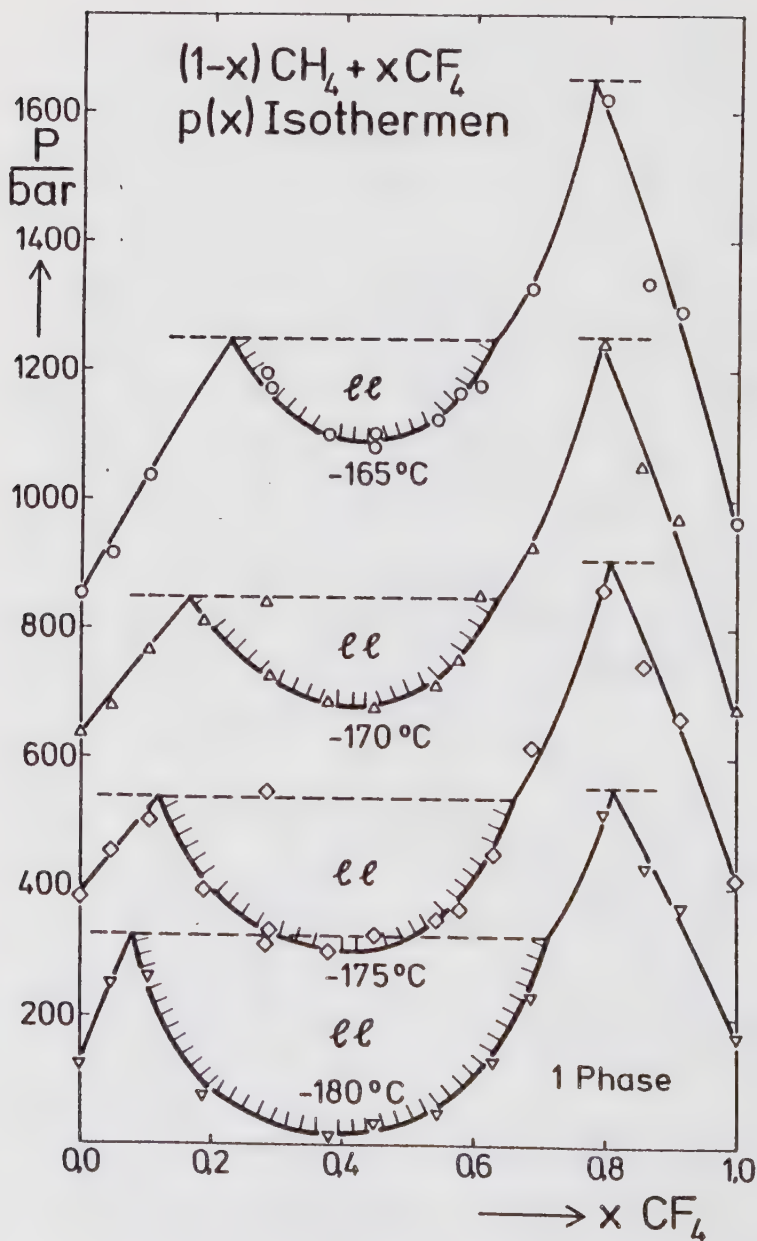


Abb. 6 : Isotherme $P(x)$ -Schnitte für das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$

Kurve dar, die mit Hilfe der Redlich-Kwong-Gleichung von Deiters (25) errechnet wurde. Als Parameter wurden die kritischen Daten der reinen Komponenten und die Flüssig-Flüssig-Entmischungsdaten bei 1000 bar eingesetzt. Nahezu quantitativ läßt sich der Verlauf der gemessenen kritischen Kurve durch die berechnete beschreiben. Um zu entsprechenden Daten zu gelangen, mußte im Programm allerdings eine kritische Entmischungskonzentration von 40 mol% CHF_3 benutzt werden, obwohl die Auftragung im $T(x)$ -Diagramm nur eine Konzentration von 34 mol% CHF_3 zuläßt.

Die Abb. 8 zeigt die $T(x)$ -Kurven des Systems $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$. Sehr deutlich erkennt man den sehr flachen Verlauf der Kuppen der oberen kritischen Entmischungstemperaturen. Die Breite der nahezu geradlinig verlaufenden Kuppen erstreckt sich zwischen 25 und 40 mol% CHF_3 , wenn man einen mittleren Fehler von ± 1 % Abweichung zu Grunde legt. Berücksichtigt man diese Fehlerbreite, so läßt sich auch in der Berechnung der kritischen Kurve die kritische Entmischungskonzentration von 40 mol% CHF_3 verstehen und rechtfertigen.

Ähnlich dem $T(x)$ -Diagramm der $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ Mischung wird auch in diesem System die Mischungslücke mit steigendem Druck schmaler. Die Mischungslücke wurde im Gegensatz zum $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ System nur über einen schmalen Bereich von etwa 13 bis 60 mol% CHF_3 ausgemessen.

Aus den $P(T)$ -Kurven ließen sich nur zwei vollständige $P(x)$ -Diagramme für -105°C und -110°C interpolieren, die ebenfalls

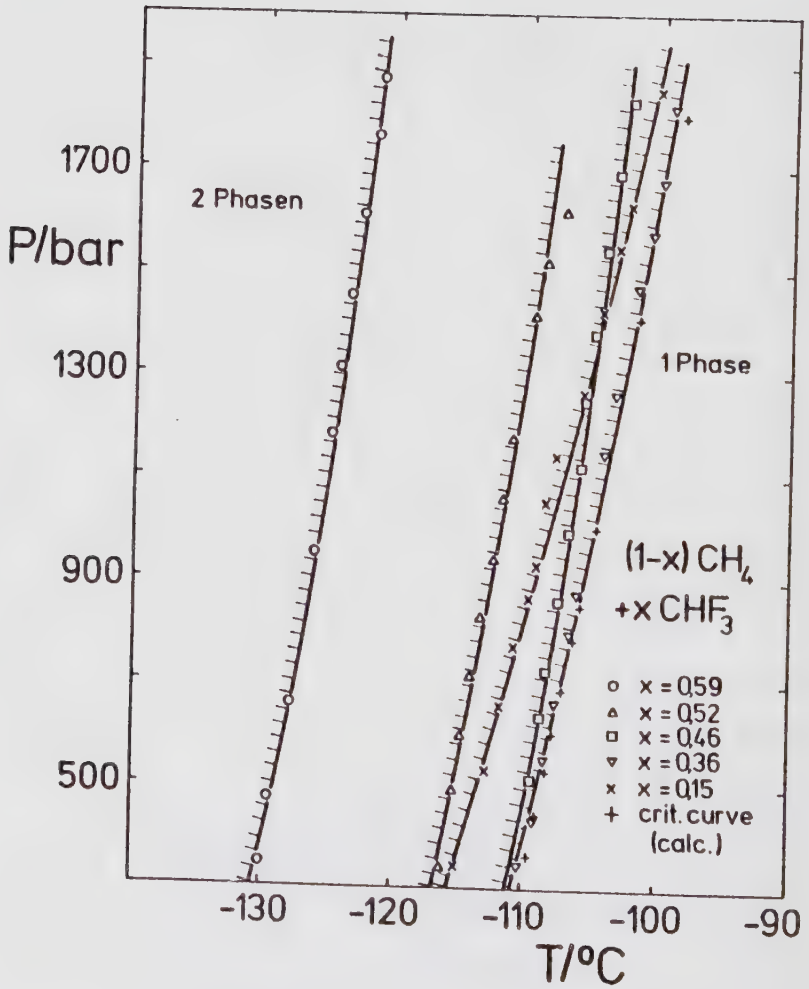


Abb. 7 : P(T)-Isoplethen für das System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$

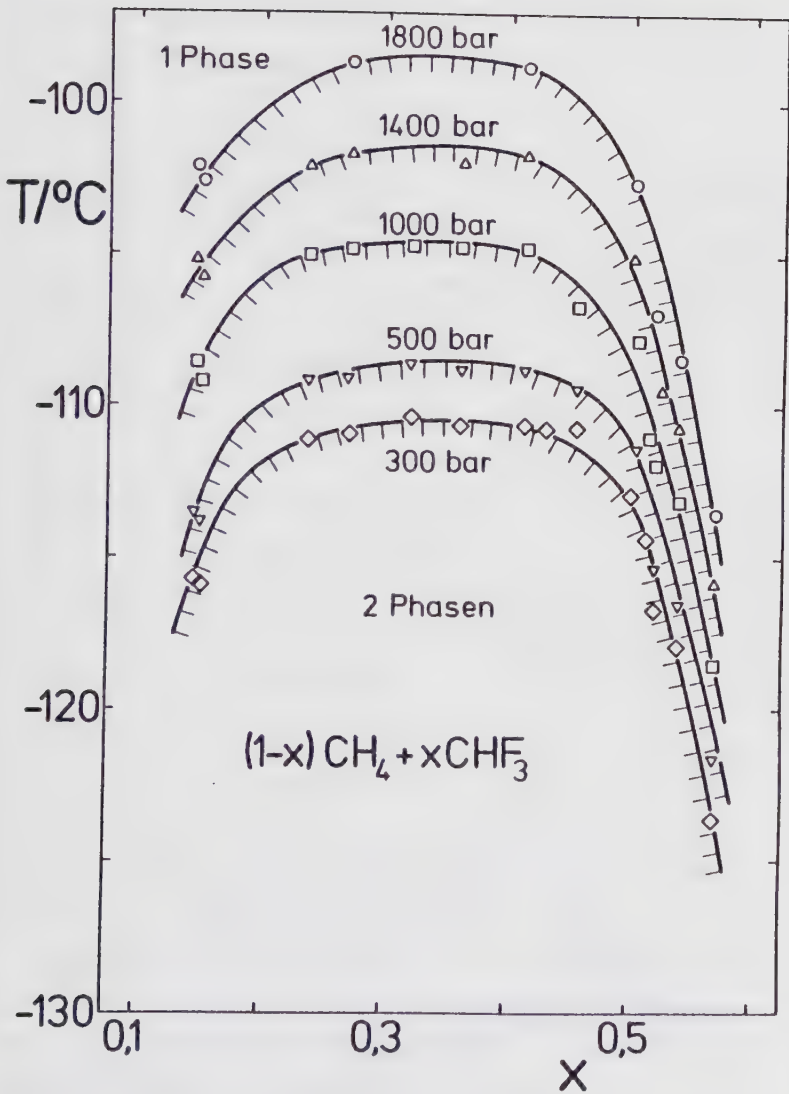


Abb. 8 : Isobare $T(x)$ -Schnitte für das System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$

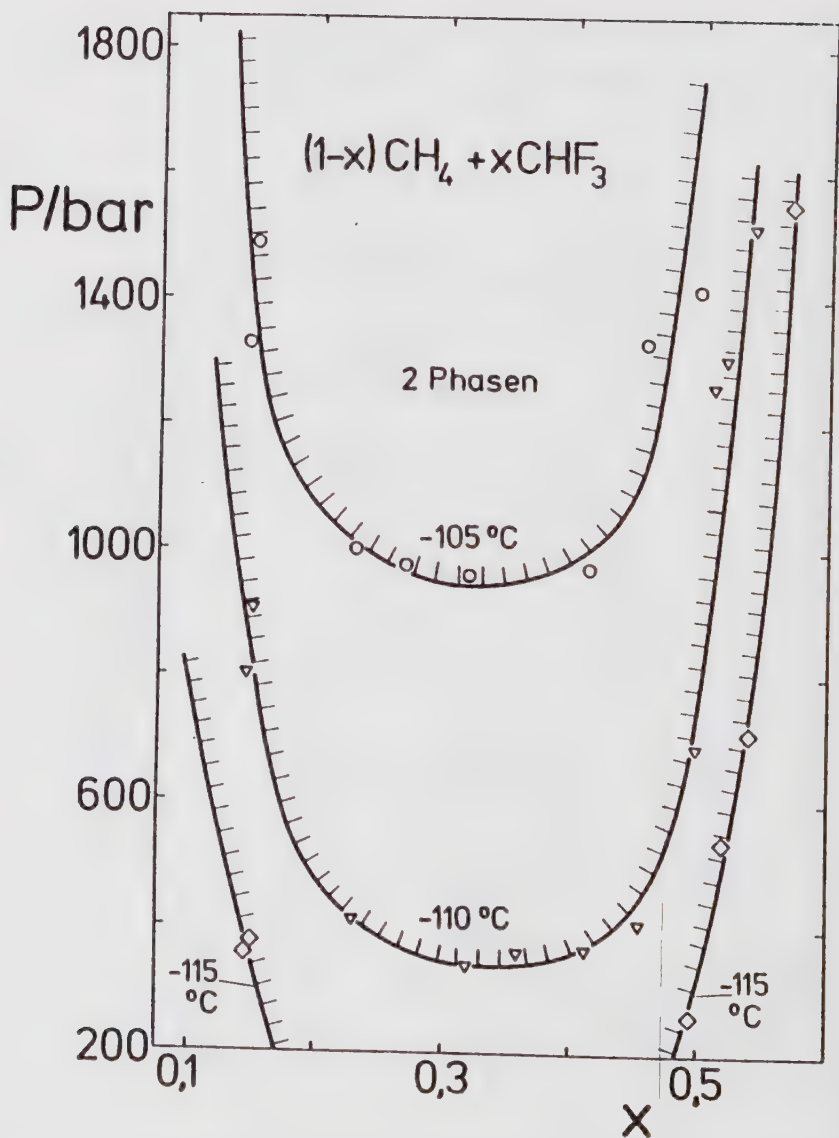


Abb. 9 : Isotherme $P(x)$ -Schnitte für das System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$

durch eine sehr kleine Mischungslücke gekennzeichnet ist, wie in Abb. 9 gezeigt wird.

3.4 Das CH_4 + Squalan System

Abb. 10 zeigt die $P(T)$ -Kurven für das CH_4 + Squalan System. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Systemen fällt hier bei Temperaturerhöhung der Druck.

Um die Apparatur und die Dichtungen nicht zu zerstören, wurde auf Temperaturerhöhungen oberhalb 50°C verzichtet. Für Konzentrationen zwischen 30 und 70 Gewichtsprozent CH_4 konnten daher keine Druckmessungen unter 850 bar durchgeführt werden.

Der Verlauf der $P(T)$ -Kurven ist von Alwani (17) in einer von Liphard beschriebenen Hochdruckzelle weiter herunter von 1000 bis 650 bar und Temperaturen bis 200°C vermessen worden.

Der Kurvenverlauf ähnelt dem des CH_4 + Toluol Systems (1) und entspricht dem eines Gas-Gas-Gleichgewichtes 2. Art.

Im System CH_4 + Squalan ist die Löslichkeit bereits so gering, daß es nicht mehr zur Ausbildung eines Extremums im Druck kommt. Der $P(T)$ -Ast endet etwa bei 869 K und 9,75 at im kritischen Punkt des Squalans. Da keine kritischen Daten bekannt waren, wurde nach einer Methode von Forman und Thodos (18) mit Hilfe von Inkrementgruppen die kritische Temperatur und der kritische Druck berechnet.

Aus den $P(T)$ -Kurven wurde das $T(x)$ -Diagramm der Abb. 11

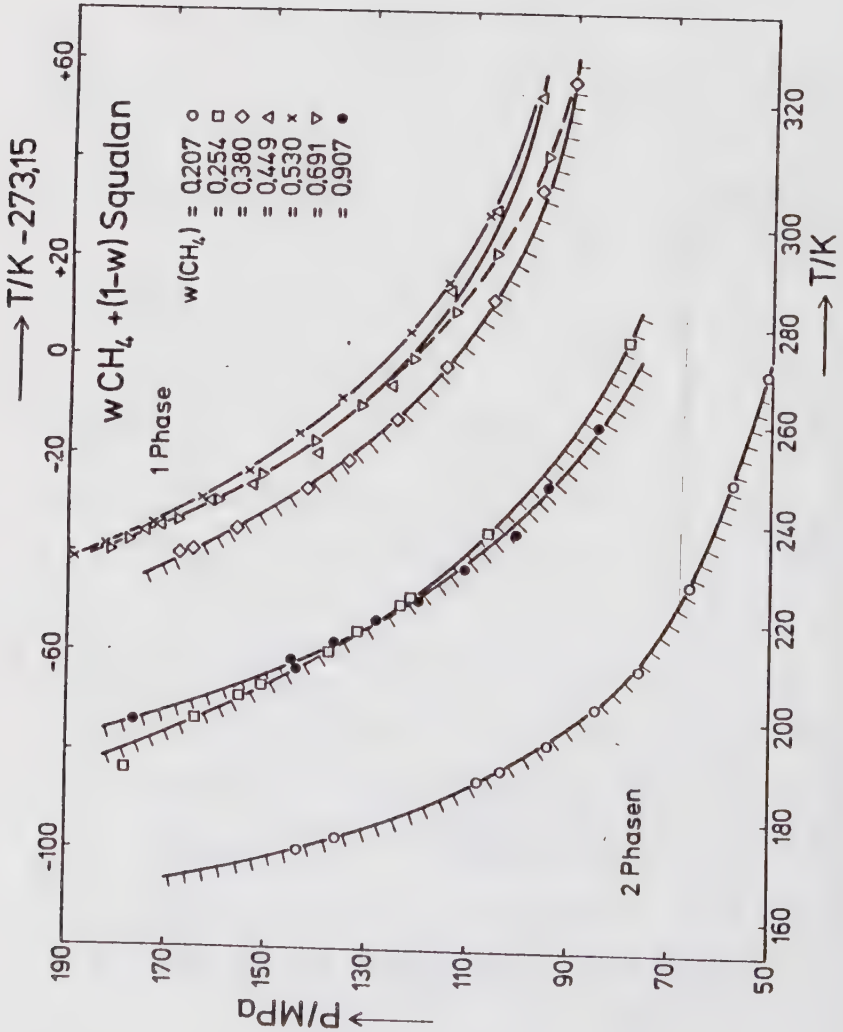


Abb. 10 : P(T)-Isoplethen für das System CH_4 + Squalan

interpoliert. Als kritische Konzentration ergeben sich bei 1900 bar 58 Gew.% CH_4 und bei 1000 bar 54 Gew.%. Auffällig ist die Vergrößerung der Mischungslücke mit steigendem Druck.

Betrachtet man jedoch nicht die Auftragung der Temperatur gegen den Gewichtsbruch, welche einen ziemlich symmetrischen Verlauf darstellt, sondern die Auftragung gegen den Molenbruch CH_4 , so rückt die Mischungslücke sehr stark zum Lösungsmittel CH_4 .

Ähnliche Phänomene treten auch bei Polymeren in Lösungsmitteln auf. Ausführliche Diskussionen finden sich bei Wolf (19), Jenckel (20) und Flory (21).

Abb. 12 zeigt die $P(x)$ -Isothermen des CH_4 + Squalan Systems.

3.5 Das C_2H_6 + Squalan System

Die Abb. 13 zeigt $P(T)$ -Kurven des C_2H_6 + Squalan Systems. Auffällig sind die zwei Kurvenverläufe mit entgegengesetzter Steigung, die rund 50° auseinanderliegen. Die Kurven im tieferen Temperaturbereich zeigen eine negative Steigung. Hier fällt auch der Druck mit steigender Temperatur, jedoch viel stärker als im CH_4 + Squalan System. Bei den Kurven im höheren Temperaturbereich steigt der Druck mit steigender Temperatur.

Die Abb. 14 zeigt aus den $P(T)$ -Kurven interpolierte $T(x)$ -Diagramme. Auf Grund der experimentellen Schwierigkeiten können nur orientierende Kurvenverläufe angegeben werden.

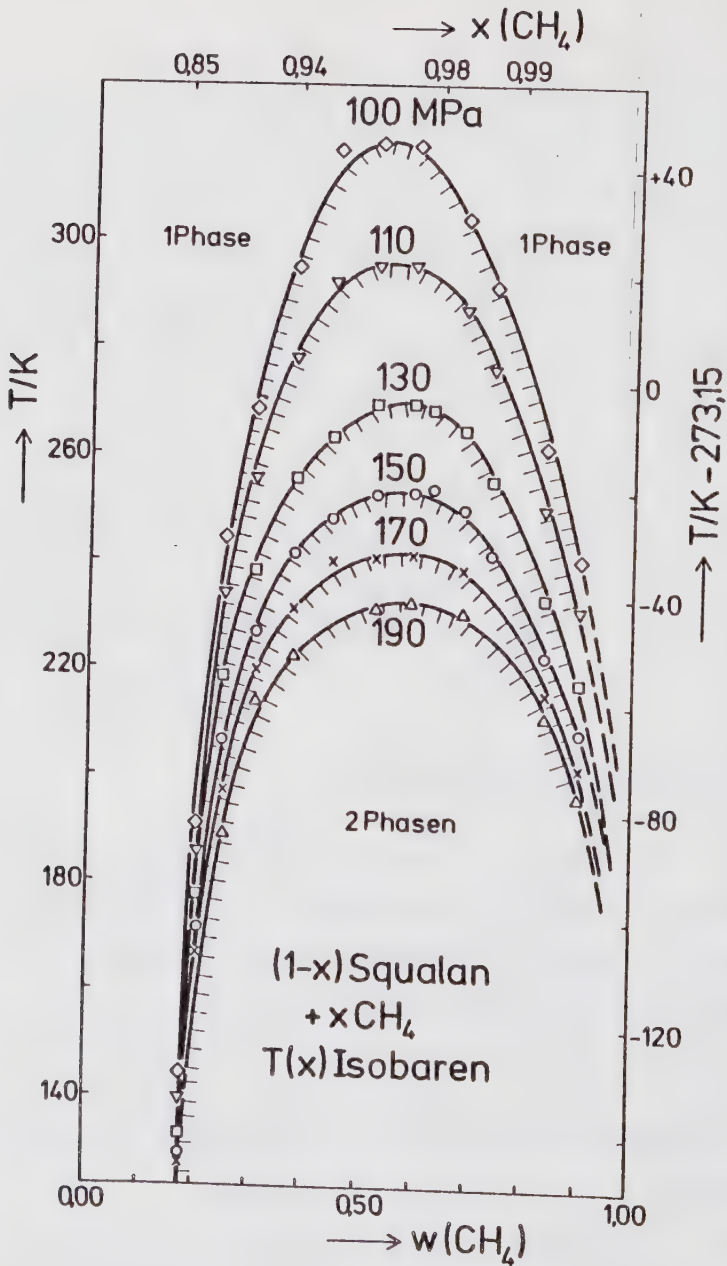


Abb. 11 : Isobare $T(x)$ -Schnitte für das System $\text{CH}_4 + \text{Squalan}$

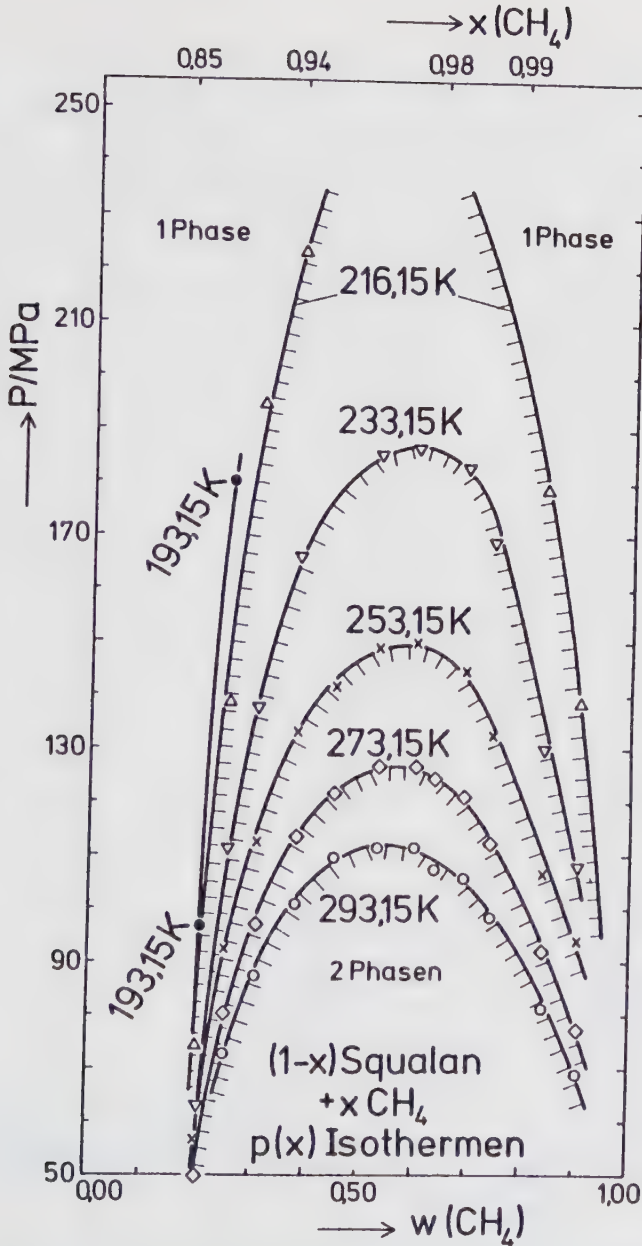


Abb. 12 : Isotherme P(x)-Schnitte für das System CH₄ + Squalan

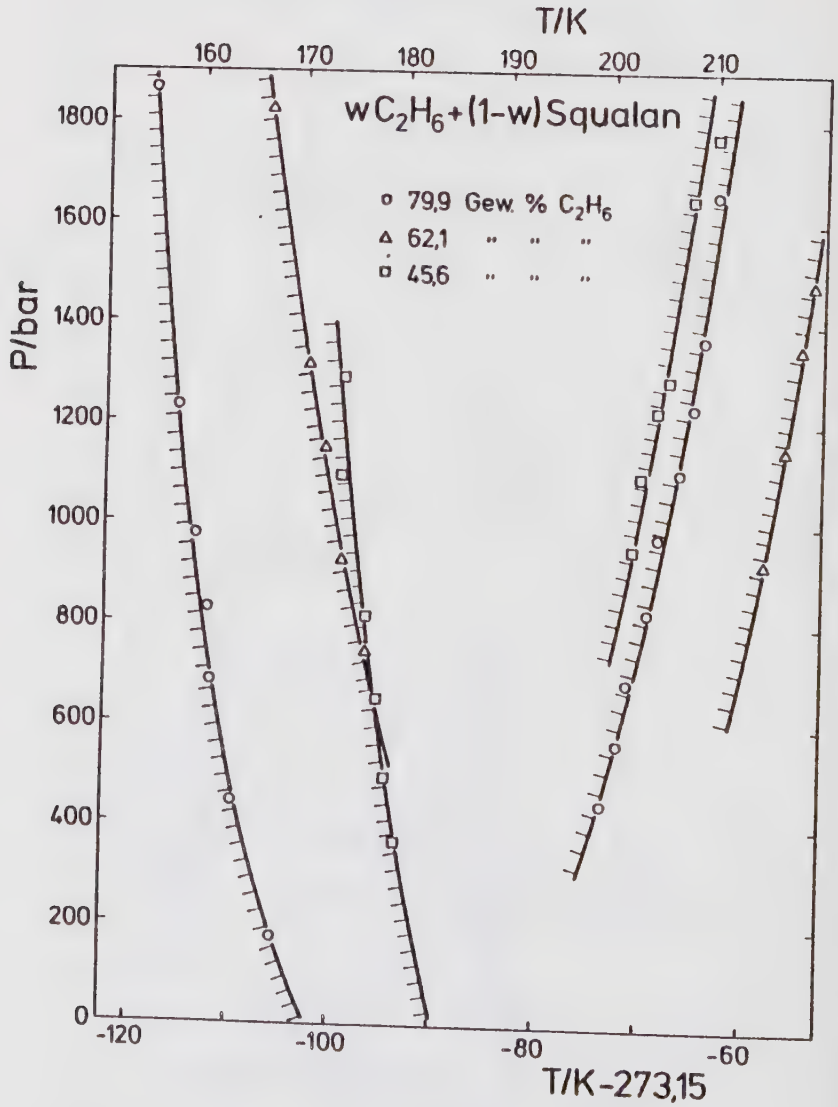


Abb. 13 : P(T)-Isoplethen für das System C_2H_6 + Squalan

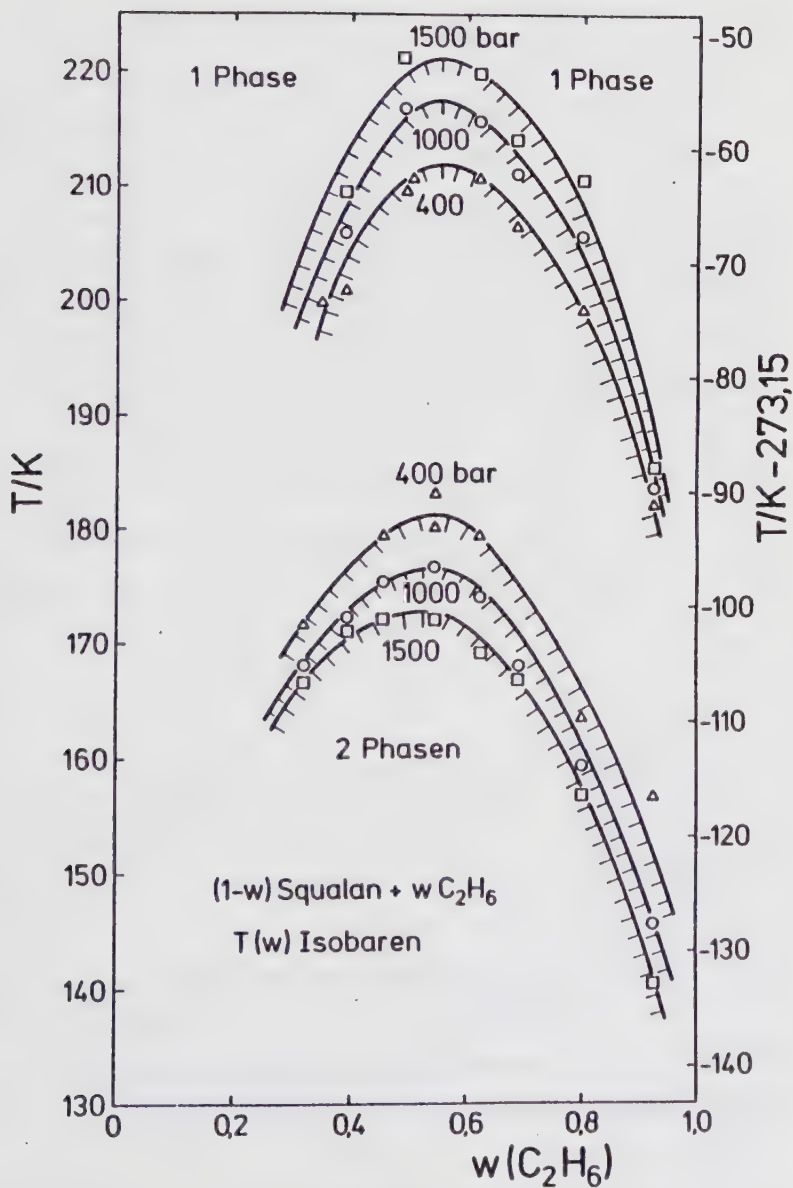


Abb. 14 : Isobare $T(x)$ -Schnitte für das System $C_2H_6 + \text{Squalan}$

Auffällig sind die zwei Entmischungsbereiche, die rund 50° auseinanderliegen.

Der Tieftemperaturbereich entspricht in Form und Verhalten dem des CH_4 + Squalan Systems. Auch hier zeigt sich eine Verbreiterung der Mischungslücke mit steigendem Druck. Der Entmischungsbereich bei höheren Temperaturen kam dadurch zustande, daß nach Erreichen der Entmischung im Tieftemperaturbereich solange aufgeheizt werden mußte, bis bei rund 50° höheren Temperaturen das Gesichtsfeld wieder hell wurde.

Versuche einer Deutung dieser Phänomene siehe 4.7 , insbesondere auch das entgegengesetzte Vorzeichen der $P(T)$ -Kurven in diesem Bereich. Ferner soll kurz auf das Auftreten von Glaszuständen eingegangen werden.

3.6 Das Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System CH_4 + CF_4

Abb. 15 zeigt die gemessenen Isoplethen des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes. Zusätzlich eingezeichnet sind die Dampfdruckkurven der reinen Komponenten.

Für CH_4 wurde die Dampfdruckkurve den Daten von Prydz und Goodwin (22) entnommen, für CF_4 wurde die Dampfdruckkurve mit einer fünf parametrischen Gleichung berechnet, die unter Benutzung experimenteller Daten von Morsy und Straub (23) aufgestellt wurde.

Deutlich ist die gute Übereinstimmung der verwendeten Meß-

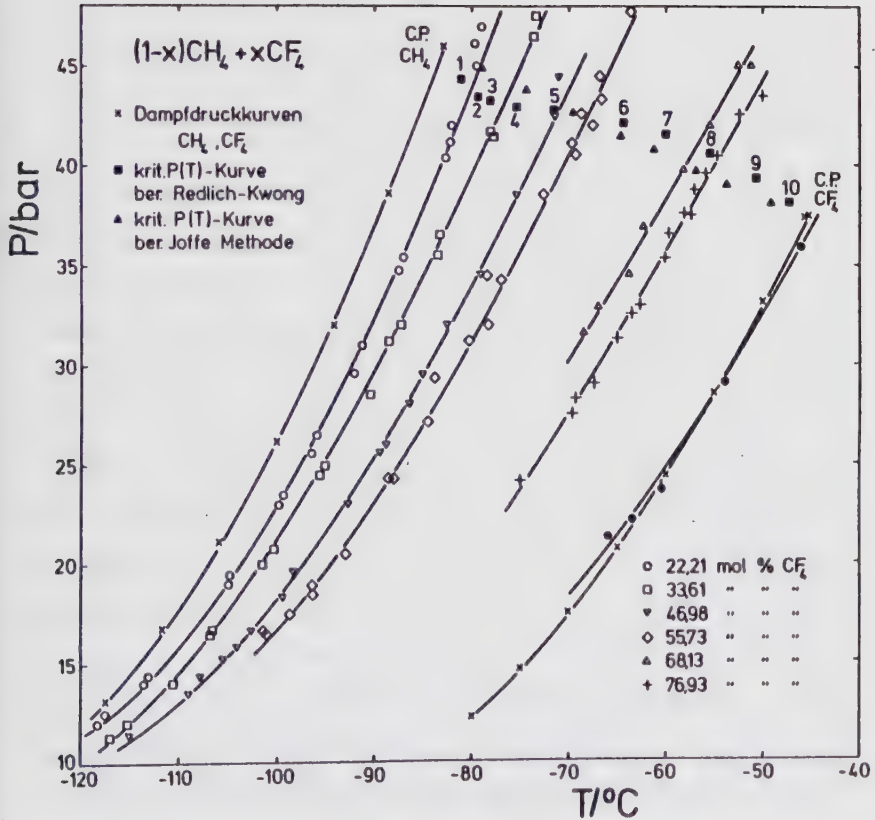


Abb. 15 : P(T)-Isoplethen für das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$

Punkte der kritischen Kurve berechnet mit der Redlich-Kwong-Gleichung in mol% CF_4 :

1	0,11 mol% CF_4	5	0,40 mol% CF_4	9	0,88 mol% CF_4
2	0,19 " "	6	0,57 " "	10	0,96 " "
3	0,23 " "	7	0,67 " "		

methode mit den vorher berechneten Daten der Dampfdruckkurve des CF_4 zu erkennen. Auch der Verlauf der Isoplethen im Vergleich zu den Dampfdruckkurven deutet auf die Richtigkeit der Messungen hin.

Aus experimentellen Gründen läßt sich mit der verwendeten Meßzelle die Breite der Spindeln des Flüssig-Gas-Gleichgewichtes nicht bestimmen. Auch ist eine Interpolation der kritischen Punkte der einzelnen Isoplethen nicht möglich. Schon Kay (24) wies auf die Schwierigkeiten der Ermittlung der kritischen Punkte von Isoplethen hin, wenn die kritischen Drücke und Temperaturen der reinen Stoffe ähnlich sind und die kritische Gleichgewichtskurve flüssig-gas zwischen den kritischen Punkten der reinen Komponenten nahezu eine Gerade darstellt.

Die eingezeichnete kritische Gleichgewichtskurve stammt von Deiters (25), die mit Hilfe der Redlich-Kwong-Gleichung berechnet wurde. Zur Berechnung verwendete Deiters die Konzentationen zweier koexistierender Phasen aus dem Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht und die kritischen Daten der reinen Stoffe. Zusätzlich eingezeichnet sind die Isoplethen, die auf Grund der experimentellen Schwierigkeiten nicht auf der kritischen Kurve enden, sondern darüber hinausgehen.

Außerdem ist die kritische Kurve eingezeichnet, die mit pseudokritischen Konstanten nach einer Methode von Joffe-Stewart, Burkhardt und Voo berechnet wurde (aus 26).

Dabei ist die kritische Temperatur der Mischung gegeben

durch

$$T_{cm} = K^2 / J$$

und der kritische Druck der Mischung durch

$$P_{cm} = T_{cm} / J .$$

$$K^2 = \left(\sum_1 x_1 T_{c1} / P_{c1}^{1/2} \right)^2$$

$$J = 1/3 \sum_1 x_1 T_{c1} / P_{c1} + 2/3 \left[\sum_1 x_1 \left(T_{c1} / P_{c1} \right)^{1/2} \right]^2$$

Obwohl die experimentelle Methode zur Bestimmung der Flüssig-Gas-Gleichgewichte recht gut ist, wie man aus der Reproduzierbarkeit der Dampfdruckkurve des CF_4 und dem Verlauf der Isoplethen in Relation zu den Dampfdruckkurven erkennt, ist die Genauigkeit zur Bestimmung des kritischen Punktes bei diesem System mit der verwendeten Meßzelle nicht ausreichend. Aus den experimentellen Messungen läßt sich nur vorhersagen, daß die kritische Gleichgewichtskurve flüssig-gas entweder geradlinig oder über ein leichtes Druckmaximum die beiden kritischen Punkte der reinen Komponenten miteinander verbindet.

Abb. 16 zeigt aus den $P(T)$ -Kurven interpolierte $P(x)$ -Diagramme im Temperaturbereich von 180 bis 210 K. Die eingezeichneten Punkte geben die experimentellen Daten wieder. Die ausgezogenen Kurven sind von Deiters berechnet worden. Danach wird die berechnete Siedelinie durch das Experiment sehr gut wiedergegeben. Die stark abweichenden Punkte bei 76,9 und 68,1 mol% CF_4 könnten eventuell zur Taulinie gehören, wenn man einen experimentellen Fehler von ± 1 bar zu Grunde legt.

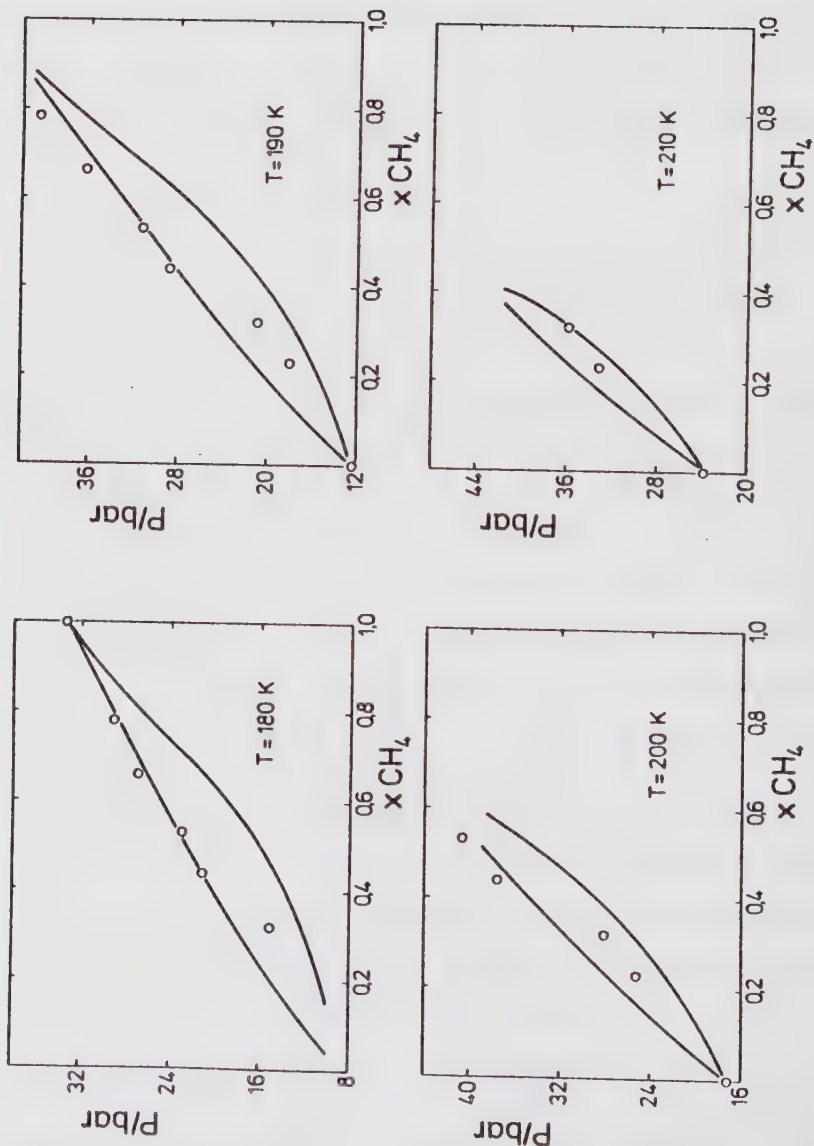


Abb. 16 : Isotherme $P(x)$ -Schnitte für das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$

3.7. Die Schmelzdruckkurve des CF₄

Um das T(x)-Diagramm im CH₄ + CF₄ System vervollständigen zu können und da keine Daten vorhanden waren, mußte die Schmelzdruckkurve des CF₄ vermessen werden. Die gemessene Kurve ist in Abb. 4 miteingezeichnet, um den Verlauf der P(T)-Isoplethen im CH₄ + CF₄ erklären zu können. Die entsprechenden P-T-Werte sind in Tabelle 5. 10 angegeben.

Die Schmelzdruckkurve läßt sich in der Form

$$T_m = -[183,57 - 2,17P + 2,57P^2]$$

wiedergeben. T_m in °C und P in bar.

Die Parameter wurden mit Hilfe der nicht linearen Regression ermittelt.

4. Diskussion

4.1 Berechnung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtskurve mit einer Anpassungsgleichung

Zur Überprüfung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtskurve wurde eine Anpassungsgleichung gewählt, die der 'International Data Series Selected Data on Mixtures' Series A (27) entnommen wurde.

Als Gleichung wurde

$$T_{\text{ber}} = \sum_{i=0}^{i=2} a_i \left[\frac{x_1/x_{1c} - x_2/x_{2c}}{x_1/x_{1c} + x_2/x_{2c}} \right]^{2i} \quad (\text{Gl. 3})$$

$$x_{1c} + x_{2c} = 1$$

verwendet, wobei a_0 die kritische Temperatur darstellt, die durch Interpolation analog der Regel von Cailletet und Mathias den gemessenen $T(x)$ -Diagrammen entnommen wurde. x_{1c} stellt den kritischen Molenbruch der Komponente 1 dar.

Die Gleichung erlaubt die Berechnung auch für Konzentrationen, deren kritische Konzentration deutlich größer oder kleiner als 50 mol% sind. Allerdings zeigen die Mischungslücken weiterhin einen parabelähnlichen Verlauf.

Die Gleichung konnte die gemessenen $T(x)$ -Diagramme beim $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ System sehr gut beschreiben, wie eine Berechnung für eine Isobare für $P = 100$ bar zeigen soll.

x_{CF_4}	$T_{\text{interpol.}} / \text{K}$	$T_{\text{ber.}} / \text{K}$
0,08	88,65	88,79
0,10	89,70	89,42
0,20	92,65	92,23
0,30	94,05	94,08
0,40	94,65	94,79
0,50	94,50	94,45
0,60	93,55	93,32
0,70	91,00	91,67

$T_{\text{ber.}}^{\text{C}} = 94,08 \text{ K}$; $T_{\text{extrapol.}}^{\text{C}} = 94,65 \text{ K}$

Als Parameter ergaben sich:

$$a_0 = 94,798 \text{ K}$$

$$a_1 = -11,988 \text{ K}$$

$$a_2 = 3,517 \text{ K}$$

Die Berechnung der Gleichgewichtstemperaturen für die übrigen Isobaren zeigten ebenfalls sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Isobaren ließen sich durch folgende Parameter beschreiben:

P/bar	a_0 / K	a_1 / K	a_2 / K	$T_{\text{interpol.}}^{\text{C}} / \text{K}$
1400	111,81	-16,08	57,19	111,85
1100	108,24	-13,33	35,73	108,25
900	105,96	-13,05	23,88	105,95
600	102,44	-20,30	30,46	102,15
300	98,29	-15,86	10,73	98,10

Für das System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ waren die Übereinstimmungen nicht ganz so gut, da die Kuppe der Mischungslücke einen sehr flachen Verlauf aufweist, der durch einen dreiparametrischen Ansatz nicht mehr ausreichend genau beschreiben werden kann. Die Gleichgewichtstemperaturen konnten bei dieser Mischung durch folgende Terme beschrieben werden:

P/bar	a_0/K	a_1/K	a_2/K	$T^{\text{C}}_{\text{interpol.}}/\text{K}$
1800	174,78	-5,81	-0,194	174,65
1400	171,66	-5,22	-0,026	171,65
1000	168,62	-4,84	-0,017	168,67
500	164,43	-3,54	-0,469	164,64
300	162,50	-3,15	-0,99	162,85

Es wurde ebenfalls versucht, die Entmischungskurve für die Mischung $\text{CH}_4 + \text{Squalan}$ zu berechnen. Da die Mischungslücke jedoch stark zur Seite des Lösungsmittels CH_4 verschoben ist, ließen sich trotz des parabelähnlichen Kurvenverlaufes nur die Gleichgewichtstemperaturen in der Nähe der oberen kritischen Entmischungstemperatur recht gut wiedergeben. Die Temperaturen an den Rändern weisen dagegen Abweichungen bis zu 7 % auf.

Als Parameter wurden verwendet:

P/bar	a_0/K	a_1/K	a_2/K	$T^{\text{C}}_{\text{interpol.}}/\text{K}$
1900	232,26	-29,02	6,38	232,35
1700	241,28	-30,85	6,92	242,00
1500	252,98	-35,50	7,83	252,10

P/bar	a ₀ /K	a ₁ /K	a ₂ /K	T ^c _{interpol.} /K
1300	269,27	-40,70	8,82	269,65
1100	296,23	-57,38	12,79	295,65

4.2 Thermodynamische Betrachtungen

4.2.1 Zur Thermodynamik niedrigmolekularer Mischungen

Die thermodynamischen Bedingungen für das Auftreten oberer und unterer kritischer Entmischungspunkte im isobaren T(x)-Diagramm sind an anderen Stellen ausführlich behandelt worden. Siehe u.a. Haase (28), Rowlinson (29), Rehage (30), Prigogine (31), Schneider (32). Es werden daher nur die wichtigsten Beziehungen aufgestellt.

Die stoffliche Stabilität läßt sich an dem G(x)- Diagramm zeigen. Der thermodynamisch stabilere Zustand tritt ein, wenn der Wert von G_m bei T,P,x = const. einem Minimalwert zustrebt.

Aus dem Verlauf der G(x)-Kurve läßt sich ablesen, daß bei einer positiven Krümmung der einphasige Zustand gegenüber dem zweiphasigen der stabilere ist.

Für die Stabilität einer Phase gilt:

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (\text{Gl. 4})$$

Die Stabilitätsgrenze ist gekennzeichnet durch

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (\text{Gl. 5})$$

Für den kritischen Entmischungspunkt (Index c) folgt

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_c = 0 \quad (\text{Gl. 6})$$

$$\left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^3} \right)_c = 0 \quad (\text{Gl. 7})$$

$$\left(\frac{\partial^4 G_m}{\partial x^4} \right)_c > 0 \quad (\text{Gl. 8})$$

Verschwindet auch der vierte Differentialquotient, so muß der erste nicht verschwindende Differentialquotient gerader Ordnung sein, während alle Ableitungen kleinerer Ordnung verschwinden.

Hierbei bedeutet G_m die molare Gibbs'sche Energie und x der Molenbruch. Entwickelt man $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P}$ im Bereich des kritischen Punktes in eine Taylor-Reihe nach den Variablen des Molenbruches und des Druckes oder der Temperatur auf der Stabilitätskurve, so erhält man für den oberen kritischen Entmischungspunkt im isobaren $T(x)$ - bzw. isothermen $P(x)$ -

$$\left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^2 \partial T} \right)_c > 0 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^2 \partial P} \right)_c > 0 \quad \text{Diagramm} \quad (\text{Gl. 9})$$

und für einen unteren kritischen Entmischungspunkt

$$\left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^2 \partial T} \right)_c < 0 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^2 \partial P} \right)_c < 0 \quad (\text{Gl. 10}).$$

Unter Benutzung entsprechender thermodynamischer Beziehungen

ergibt sich für einen oberen kritischen Entmischungspunkt
im isobaren T(x)-Diagramm

$$\left(\frac{\partial^2 S_m}{\partial x^2} \right)_c < 0 ; \left(\frac{\partial^2 H_m}{\partial x^2} \right)_c < 0 \quad (\text{Gl. 11})$$

und im isothermen P(x)-Diagramm

$$\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial x^2} \right)_c > 0 . \quad (\text{Gl. 12})$$

Für den unteren kritischen Entmischungspunkt erhält man im
isobaren T(x)-Diagramm

$$\left(\frac{\partial^2 S_m}{\partial x^2} \right)_c > 0 ; \left(\frac{\partial^2 H_m}{\partial x^2} \right)_c > 0 \quad (\text{Gl. 13})$$

und im isothermen P(x)-Diagramm

$$\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial x^2} \right)_c < 0 . \quad (\text{Gl. 14})$$

Führt man statt der molaren Zustandsfunktionen die molaren
Exeßgrößen ein, die durch

$$Z_m^E = Z_m^{\text{real}} - Z_m^{\text{id}} \quad \text{definiert sind, so kann man}$$

für eine binäre Mischung zeigen, daß

$$\Delta H_m = H_m^E ; \Delta V_m = V_m^E ; S_m = x_1 S_{m1}^* + x_2 S_{m2}^* - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + S_m^E \quad (\text{Gl. 15})$$

$$G_m = x_1 G_{m1}^* + x_2 G_{m2}^* + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + G_m^E .$$

Die Verknüpfung der Exeßgrößen mit den Gleichungen 9 bis
14 führt zu den Bedingungen:

oberer kritischer Entmischungspunkt im isobaren T(x)-Diagramm

$$\left(\frac{\partial^2 H_m^E}{\partial x^2} \right)_c < 0 ; \left(\frac{\partial^2 S_m^E}{\partial x^2} \right)_c \geq 0 \quad (\text{Gl. 16})$$

und im isothermen $P(x)$ -Diagramm

$$\left(\frac{\partial^2 v_m^E}{\partial x^2} \right)_c > 0. \quad (\text{Gl. 17})$$

Da für den kritischen Punkt im isobaren $T(x)$ -Diagramm

$$\left(\frac{\partial^2 G_m^E}{\partial x^2} \right)_c = - \frac{RT_c}{x_{1c} \cdot x_{2c}} < 0 \quad (\text{Gl. 18})$$

gilt, resultiert aus $G_m^E = H_m^E - TS_m^E$, daß

$$\left(\frac{\partial^2 S_m^E}{\partial x^2} \right)_c < \frac{R}{x_{1c} \cdot x_{2c}}. \quad (\text{Gl. 19})$$

Für untere kritische Entmischungspunkte drehen sich jeweils die Vorzeichen um; die zweite Ableitung nach der Exeßentropie nimmt hier nur positive Werte an.

Da in binären entmischenden Nichtelektrolytlösungen nach einer Sichtung des experimentellen Materials von Rehage (30) die Krümmung und der Funktionswert von G_m^E , H_m^E und S_m^E an einem kritischen Punkt im isobaren $T(x)$ -Diagramm das entgegengesetzte Vorzeichen besitzen, sollten daraus für obere kritische Entmischungspunkte im isobaren $T(x)$ -Diagramm

$$H_{mc}^E > 0, \quad G_{mc}^E > 0 \text{ und } S_{mc}^E \leq 0 \quad (\text{Gl. 20})$$

und für untere kritische Entmischungspunkte

$$H_{mc}^E < 0, \quad G_{mc}^E > 0 \text{ und } S_{mc}^E < 0 \text{ folgen.} \quad (\text{Gl. 21})$$

Sollen thermodynamische Aussagen über die Druckabhängigkeit kritischer Größen gemacht werden, so entwickelt man

$\left(\partial^2 G_m / \partial x^2 \right)$ um den kritischen Punkt auf der Stabilitätsgrenzkurve in eine Taylor Reihe und bildet die erste nicht verschwindende Ableitung von P nach x .

$$d\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_c = \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^2 \partial P}\right)_c dP + \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^2 \partial T}\right)_c dT + \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^3}\right)_c dx$$

$$= 0 \quad (Gl. 22)$$

Da auf Grund der kritischen Bedingung $\left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^3}\right)_c = 0$, ergibt sich

$$\frac{dT_c}{dP} = - \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^2 \partial P} \right) / \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^2 \partial T} \right)_c = \frac{\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial x^2} \right)_c}{\left(\frac{\partial^2 S_m}{\partial x^2} \right)_c} \quad (Gl. 23)$$

und

$$\frac{dT_c}{dP} = \frac{T \left(\frac{\partial^2 V_m^E}{\partial x^2} \right)_c}{\left(\frac{\partial^2 H_m^E}{\partial x^2} \right)_c} \approx \frac{T_c \cdot V_{mc}^E}{H_{mc}^E} \quad (Gl. 24)$$

mit

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_c = \left(\frac{\partial^2 H_m}{\partial x^2} \right)_c - T \left(\frac{\partial^2 S_m}{\partial x^2} \right)_c = 0. \quad (Gl. 25)$$

Die Gleichung 24 erlaubt qualitativ, aus dem Verlauf der kritischen P-T-Kurven Aussagen über die Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit der Exeßfunktionen H_m^E , S_m^E und V_m^E zu machen.

4.2.2 Zur Thermodynamik hochmolekularer Lösungen

Befinden sich jedoch neben niedrigmolekularen Lösungsmitteln noch hochmolekulare Substanzen in der Lösung, so empfiehlt es sich, die Größenunterschiede entsprechend zu berücksichtigen.

Die ersten Ansätze machten Flory und Huggins, indem sie von einer athermischen Mischung ausgingen und intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Mischungspartnern mit einbezogen, um reale Aussagen über das thermodynamische Verhalten machen zu können.

Das Polymere teilten sie in Segmente auf, die untereinander verknüpft sind. Der numerische Wert für die Anzahl vorhandener Segmente ergibt sich aus dem Verhältnis der Molvolumina oder der charakteristischen Längen. Genauere Ableitungen zur Thermodynamik finden sich bei Tapavicza und Prausnitz (33); Prausnitz (34); Flory (35); Huggins (36); Lichtenthaler (37) und Haase (28).

Eine spezielle Anwendung für das System CH_4 + Squalan findet sich unter 4.5.

4.3 Berechnungen zur Druckabhängigkeit der Entmischungstemperatur

Nach Gleichung 24 ist dT_c / dP mit der Volumenänderung V^E beim Mischen verknüpft.

Eine Beziehung zwischen der Volumenänderung und der Gibbs'schen ExeBenergie stellte Scatchard (38) 1937 auf.

$$V_m^E = n \beta_T G_m^E \quad (\text{Gl. 26})$$

Dabei stellt n das Verhältnis aus dem "inneren Druck" und der "kohäsiven Energiedichte" dar

$$n \equiv \frac{(\partial U / \partial V)_T}{-U/V} \quad (\text{Gl. 27})$$

und β_T die isotherme Kompressibilität.

Setzt man die Gleichung 26 in 24 ein, so folgt

$$\frac{dT_c}{dP} \approx T_c \beta_T. \quad (\text{Gl. 28})$$

Zur Aufstellung dieser Gleichung wurden folgende Vereinfachungen gemacht (genauere Ableitungen siehe 39):

1. Die Gleichung 26 gilt auch für die kritische Konzentration,
2. $G_m^E \approx H_m^E$ (reguläre Lösung),
3. $n \approx 1$.

Verwendet man zur Vereinfachung die mittlere Kompressibilität $\bar{\beta}_T$ der Mischung

$$\bar{\beta}_T = \beta_1 \phi_1 + \beta_2 \phi_2 \quad (\text{Gl. 29})$$

ϕ_i = Volumenbruch; β_i = Kompressibilität der reinen Stoffe
bei entsprechendem Druck und ent-
sprechender Temperatur,

so gilt:

$$\frac{dT_c}{dP} = \bar{\beta}_T \cdot T_c . \quad (\text{Gl. 30})$$

Zur Bestimmung der isothermen Kompressibilität β_i der drei Substanzen CH_4 , CF_4 und CHF_3 wurde die "corresponding states" Methode von Lydersen, Greenkorn und Hougen (in 26) gewählt.

Man berechnet das Molvolumen über reduzierte Dichten bis zu $\tilde{P} = 30$ und ermittelt aus den Steigungen der $\ln \tilde{\zeta}(P)$ -Isothermen die mittlere Kompressibilität bei dem entsprechenden Druck.

Die mit $dT_c / dP = T_c \cdot \bar{\beta}_T$ ermittelten Ergebnisse zeigt die Tabelle 1.

Im Vergleich dazu sind für das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ vorhandene experimentelle oder berechnete Daten aus anderen Arbeiten verwendet worden. H^E -Daten konnten der Arbeit von Lewis (40) entnommen werden, während die V^E -Werte von Scott (13) stammen.

Tab. 1 Druckabhängigkeit von kritischen Entmischungs-
temperaturen

System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$

P bar	$\bar{\beta} \cdot 10^5$ bar ⁻¹	T _c K	$\bar{\beta} \cdot T_c \cdot 10^3$ bar ⁻¹ K	dT _c / dP 10 ³ exp. bar ⁻¹ K
300	4,19	98,1	4,11	15,4
450	3,11	100,32	3,12	14,6
800	1,98	104,9	2,08	13,0
1000	1,37	107,2	1,47	11,9

V _{exp} ^E (13) cm ³ mol ⁻¹	V _{ber.} ^E (41) cm ³ mol ⁻¹	H _{ber.} ^E (41) cal mol ⁻¹	H _{exp} ^E (40) cal mol ⁻¹	T _c K	dT _c /dP 10 ³ bar ⁻¹ K
0,88	-	116	-	107	19,4
-	0,39	116	-	107	8,75
0,88	-	-	124,88	98,1	16,47
-	0,39	-	124,88	98,1	7,4

System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$

P bar	$\bar{\beta} \cdot 10^5$ bar ⁻¹	T _c K	$\bar{\beta} \cdot T_c \cdot 10^3$ bar ⁻¹ K	dT _c / dP 10 ³ exp bar ⁻¹ K
300	16,0	162,85	26,1	10,0
500	9,62	164,64	15,8	9,4
1000	5,32	168,67	8,97	8,5
1400	4,02	171,65	6,9	8,0

4.4 Anomalie der Fluorkohlenwasserstoffmischungen

Die meisten flüssigen Mischungen, die bei einer bestimmten Temperatur eine Entmischung aufweisen, zeichnen sich durch große Werte in den Exeßgrößen aus und enthalten eine polare Komponente.

Eine Ausnahme bilden Verbindungen mit Fluoratomen. Hier kommt es auch in Systemen mit unpolaren Fluorkohlenstoffen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu Entmischungsphänomenen.

Versuche, die geringe Löslichkeit von Fluorkohlenwasserstoffen in anderen Lösungsmitteln zu deuten, wurden von Scatchard und Hildebrand (42) mit der Theorie der "Regulären Lösung" oder "Löslichkeitsparameter Theorie" durchgeführt.

Für die Gibbs'sche Exeßenergie einer regulären Lösung gilt:

$$G_m^E = (x_1 V_{m1}^* + x_2 V_{m2}^*) (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (\text{Gl. 31})$$

Hierbei stellt V_{mi}^* das Molvolumen der zwei reinen Komponenten dar und ϕ_i ist der Volumenbruch.

δ_i ist der Hildebrand'sche Löslichkeitsparameter, definiert als die Quadratwurzel aus dem Verhältnis der inneren Verdampfungsenergie und dem Molvolumen.

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta U_V}{V_{mi}^*} \right)^{1/2}$$

Große Unterschiede zwischen den Löslichkeitsparametern der reinen Komponenten bedeuten eine positive Abweichung von

der Idealität, und im Extremfall können die Differenzen so groß werden, daß es zu einer Phasentrennung kommt.

Vergleicht man die aus den eigenen Messungen berechneten G_m^E - Werte nach der von Neckel angegebenen Methode mit experimentellen Daten bei Sättigungsdruck aus der Literatur und mit den Werten aus der Theorie der regulären Lösung, so stimmen die selbst ermittelten mit den experimentellen Daten sehr gut überein, während die Werte aus der Theorie der regulären Lösung stark abweichen.

Tabelle 2 zeigt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Daten. Vergleiche konnten nur zur $CH_4 + CF_4$ Mischung gemacht werden, da für das $CH_4 + CHF_3$ System keine experimentellen Daten zur Verfügung stehen.

Tab. 2 Vergleich von experimentell gefundenen mit berechneten G_m^E Werten nach der Theorie der regulären Lösung und aus den eigenen Messungen ermittelten G_m^E Werten.

	T/K	G_m^E (43)	G_m^E (Paas)	G_m^E reg. Lösung
$CH_4 + CF_4$	98,1	435	467	39,03
$CH_4 + CHF_3$	164,6	-	772	411,24

Alle angegebenen G_m^E Daten haben die Dimension $J \text{ mol}^{-1}$.

Als Grund für die Anomalie der Fluorkohlenstoff - Kohlenwasserstoffmischungen wurde zunächst der Unterschied in den Molvolumina angesehen. Dennoch ergeben sich auch Abweichungen von der Idealität bei Substanzen mit nahezu gleichem Molvolumen, z.B. $C_2H_6 + CF_4$.

Auch die Berücksichtigung der unterschiedlichen Packungsmöglichkeiten der verschiedenen Moleküle auf Grund der unterschiedlichen Größen der H- und F-atome konnte das anomale Verhalten nicht erklären. Zieht man Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hinzu, so ließen sich nur für einzelne Systeme die Entmischungsphänomene erklären.

4.4.1 Berechnung der oberen kritischen Entmischungstemperatur (OKT)

Versucht man nach der Theorie der regulären Lösung die obere kritische Entmischungstemperatur nach der folgenden Gleichung

$$T_c = \frac{2x_1x_2V_{m1}^{*2}V_{m2}^{*2}}{R(x_1V_{m1}^{*} + x_2V_{m2}^{*})^3} \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{Gl. 32})$$

zu berechnen, so ergeben sich Temperaturen, die sehr weit unter den experimentellen liegen, wie Tabelle 3 zeigt.

Tab. 3 Vergleich von experimentellen und berechneten OKT-Werten. Die angegebenen Daten für δ sind auf die experimentell gefundenen OKT bezogen.

	cal ^{1/2} cm ^{-3/2} für Komponente		OKT _{exp}	OKT _{ber}
	1	2		
CH ₄ + CF ₄	7,15	8,11	98,1 K	9,61 K
CH ₄ + CHF ₃	6,42	9,66	164,64 K	102,89 K

Gründe für das starke Versagen der "Regulären Lösungstheorie" liegen nach Eckert und Prausnitz (44) und Siebert und Knobler (45) in der Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen. Während die "Löslichkeitsparametertheorie" für die Wechselwirkung zwischen ungleichen Molekülen nur das geometrische Mittel aus den Wechselwirkungsenergien der beiden Komponenten benutzt, berücksichtigen Prausnitz und Knobler eine Abweichung vom geometrischen Mittel.

Aus Messungen des gemischten Virialkoeffizienten B_{12} konnte die charakteristische Energie ϵ_{12} auf der Basis des Lennard-Jones-Potentials zu

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22})^{1/2} (1 - k_{12}) \quad (\text{Gl. 33})$$

berechnet werden.

Für das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ ergibt sich eine rund 10 % schwächere Wechselwirkung.

Berechnet man mit einem Korrekturfaktor k_{12} die obere kritische Entmischungstemperatur nach Prausnitz und Eckert (44)

$$T_c = \frac{2x_1x_2V_{m1}^* \cdot V_{m2}^*}{R (x_1V_{m1}^* + x_2V_{m2}^*)^3} \left[(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 k_{12} \delta_1 \delta_2 \right], \quad (\text{Gl. 34})$$

so ergeben sich folgende Werte, wie Tabelle 4 zeigt.

Tab. 4 Vergleich von experimentellen und berechneten
OKT mit und ohne Korrekturfaktor k_{12} .

	OKT exp	OKT ohne k_{12}	OKT mit k_{12}	k_{12}
$\text{CH}_4 + \text{CF}_4$	98,1	9,61	106,97	0,0805
$\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$	164,64	102,89	192,86	0,074

Sehr ausführlich hat sich Knobler (45) mit dem Wechselwirkungsparameter in Kohlenwasserstoff-Fluorkohlenstoff-Mischungen beschäftigt. Er beschreibt mehrere Möglichkeiten zur Berechnung von k_{12} .

Wendet man die Gleichungen von Prausnitz (44)

$$(1 - k_{12}) = \frac{\xi_{12}}{(\xi_{11} \cdot \xi_{22})^{1/2}},$$

Hudson und Mc Coubrey (Gl. 4 in 45)

$$(1 - k_{12}) = \frac{2 (I_1 \cdot I_2)^{1/2}}{I_1 + I_2} \cdot \frac{(P_{11}^\circ)^3 (P_{22}^\circ)^3}{(P_{12}^\circ)^6} \quad (\text{Gl. 35})$$

I = Ionisationspotential,

$2a$ = harte Kerndurchmesser

$$P^\circ = \sigma - 2a$$

σ = Stoßdurchmesser

und von Hiza - Duncan (Gl. 5 in 45) an

$$k_{12} = 0,17 (I_1 - I_2)^{1/2} \ln(I_1 / I_2) \quad (\text{Gl. 36})$$

so ergeben sich für das $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ mit Daten, die einer Mitteilung von Lichtenthaler entnommen wurden, mit Ionisationspotentialen aus dem Landolt Börnstein (46) und mit ϵ' - und $2a$ -Werten aus der Veröffentlichung von (45) Korrekturgrößen von k_{12} zu

$$0,0805; \quad 0,06; \quad 0,11.$$

Die Gegenüberstellung der k_{12} nach den verschiedenen Berechnungsmethoden zeigt, daß auch die Bestimmung der Korrekturgröße k_{12} mit einem großen Fehler behaftet ist und sich daraus mehr oder weniger gute bzw. schlechte obere kritische Entmischungstemperaturen ergeben. Allerdings geben die korrigierten Temperaturwerte eher die experimentell gefundenen Daten wieder als die berechnete Temperatur mit Hilfe der Theorie der regulären Lösung.

4.5 Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens des CH₄ + Squalan Systems

4.5.1 Allgemeine Betrachtung von Polymermischungen

In diesem Abschnitt soll versucht werden, das thermodynamische Mischungsverhalten von zwei sehr verschiedenen Molekülen zu erklären. Während bisher die Moleküle etwa gleiche Form und Größe aufwiesen, hat man es bei diesem System mit einem kleinen, kugeligen Molekül und einer langen Kette mit sechs Seitenmethylgruppen zu tun. Auf Grund seiner Größe kann Squalan als kleines Polymer angesehen werden. Bis auf neuere PVT-Daten von Kuss (10) ist Squalan vom thermodynamischen Standpunkt eine recht unbekannte Substanz, obwohl sie in der Chromatografie sehr oft Anwendung findet.

Nachdem van der Waals und van Laar schon sehr früh die thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Mischungen zu beschreiben suchten, wurden später die Theorien von anderen Autoren auf Hochpolymere ausgedehnt. Doch alle bisher aufgestellten Ansätze stellten nur Näherungen dar, die mehr oder weniger gut die experimentellen Daten wiedergeben.

So kann die klassische Flory-Huggins-Theorie reale Polymermischungen nur unvollkommen beschreiben. Flory und Huggins (35,36) stellten zunächst ihre Ansätze nur für athermische Mischungen auf. Um Aussagen über reale Polymer-

mischungen machen zu können, bezogen die erwähnten Autoren intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Mischungspartnern mit ein, die sie empirisch ermittelten. Dennoch lassen sich für nicht athermische Fälle keine befriedigenden Ergebnisse erzielen.

Zur thermodynamischen Beschreibung von Polymerlösungen verwendet man anstatt des Molenbruches andere Konzentrationsmaße, wie Volumenbrüche, Segmentbrüche oder Grundmolenbrüche. Das polymere Molekül stellt man sich als eine Anzahl stets wiederholbarer Moleküleinheiten vor, wobei die einzelnen Einheiten, sogenannte Segmente, miteinander verknüpft sind. Als intermolekulare Kräfte treten in einer Polymerlösung die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den Segmenten einer Polymerkette auf. Daher betrachtet man nicht die Anzahl der Polymermoleküle, sondern deren Segmente und setzt die Segmentgeometrie in Relation zum monomeren Lösungsmittel.

Für den Volumenbruch ergibt sich

$$\phi_1 = \frac{V_{m1}^* x_1}{V_{m1}^* x_1 + V_{m2}^* x_2} \quad \phi_2 = \frac{V_{m2}^* x_2}{V_{m1}^* x_1 + V_{m2}^* x_2} \quad (\text{Gl. 37})$$

4.5.2 Der Polymerisationsgrad

Nach neueren Erkenntnissen (siehe 47) erscheint es sinnvoller, vgl. auch Lichtenthaler (37), Segmentbrüche zu verwenden in der Form

$$\phi_2 = \frac{w_2 v_2^+}{w_1 v_1^+ + w_2 v_2^+} \quad (\text{Gl. 38})$$

w = Gewichtsbruch, v^+ = "hard core" Volumen in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Der Polymerisationsgrad r läßt sich näherungsweise durch das Verhältnis des Molvolumens des Polymeren zu dem des Lösungsmittels bestimmen. In neueren Theorien erhält man r aus

$$r = \frac{M_2 v_2^+}{M_1 v_1^+} \quad M = \text{Molmasse} \quad (\text{Gl. 39})$$

oder bei Kenntnis der charakteristischen Längen eines Moleküls, die nach einer Methode von Bondi (48) näherungsweise berechnet werden können und vergleichbar sind mit den van der Waals Radien, aus

$$r = \frac{(l_x l_y l_z)_{\text{Polymer}}}{(l_x l_y l_z)_{\text{Monomer}}} \quad (\text{Gl. 40})$$

Ferner lassen sich die charakteristischen Längen aus Bindungswinkeln und -längen bestimmen. Die Werte der charakteristischen Längen für CH_4 wurden einer Arbeit von Lichtenthaler (49) entnommen. Für Squalan konnten durch eine Näherungsrechnung von Lichtenthaler die charakteristischen Längen ebenfalls berechnet werden.

Es ergaben sich:

	l_x	l_y	l_z	in Å
CH_4	3,05	3,05	3,05	
Squalan	38	3,32	3,32	

Der Vorteil dieser Bestimmungsmethoden liegt darin, daß durch die Form, Länge und Umfang eines Polymeren der Polymerisationsgrad wesentlich besser erfaßt wird als durch das Verhältnis der Molvolumina.

4.5.3 Das "hard core" Volumen

Das "hard core" Volumen läßt sich nach Lichtenthaler (37) und Prausnitz (34) durch

$$M_i v_i^+ = (l_x l_y l_z) N_A \quad (\text{Gl. 41})$$

ausdrücken, wobei M_i die Molmasse und N_A die Loschmidtzahl ist.

Orwoll und Flory (51) ermittelten v_i^+ aus experimentellen Daten der Dichten, des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und des thermischen Spannungskoeffizienten.

Für CH_4 ergibt sich v^+ zu $17,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ oder $1,065 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, und für Squalan konnte nach Lichtenthaler (49) das "hard core" Volumen zu $0,5978 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ berechnet werden.

Der Wert für Squalan zeigt gute Übereinstimmung mit Daten von Prausnitz (50), wo charakteristische Volumina von 22 Fluiden und drei Polymeren aufgelistet sind. So ergibt sich für $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 0,70, für Eicosan 0,69, für Polyäthylen 0,66, für Polyisobutylen 0,60 und für Polystyrol $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Nach der Methode von Bondi läßt sich das van der Waals Volumen mit Hilfe von Inkrementen zu $355,02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ berechnen, was nach Umrechnung auf $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ den Wert von 0,841 ergibt.

Nach Prausnitz und Lichtenthaler liefert die Bondi-Methode jedoch etwas zu große Werte.

Kennt man das "hard core" Volumen, so läßt sich nach Gleichung 39 der Polymerisationsgrad des Squalan im Squalan + Methan System berechnen zu 14,76.

Nimmt man dagegen an, daß Squalan nicht aus CH_4 sondern aus C_2H_4 polymerisiert worden ist, so ergibt sich bei einem "hard core" Volumen von $0,854 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für Äthylen (49) für r ein Wert von 10,56.

4.5.4 Die Oberflächengröße oder Kontaktfläche q

Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung realer Polymerlösungen ist die Oberflächengröße q oder auch Kontaktfläche genannt. Multipliziert man diese Größe mit der Gitterkoordinationszahl z , so stellt dieses Produkt ein Maß für die äußeren Kontaktstellen dar, wo es zur Wechselwirkung zwischen dem Segment und dem monomeren Lösungsmittel kommt.

Dieses q läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$q = \frac{(l_x l_y + l_y l_z + l_x l_z)_{\text{Polymer}}}{(l_x l_y + l_y l_z + l_x l_z)_{\text{Monomer}}} \quad (\text{Gl. 42})$$

Es ergeben sich für CH_4 als Lösungsmittel $q = 9,44$ und für C_2H_4 als Lösungsmittel mit den Daten von Lichtenthaler (49) $q = 7,54$.

4.5.5 Berechnung der kombinatorischen Mischungsentropie

Mit Hilfe der berechneten Größen v^+ , r und q wurde der kombinatorische Anteil der Mischungsentropie, die Exeßentropie und die Gibbs'sche Exeßenergie für die verschiedenen Isothermen des Squalan + CH_4 Systems ermittelt.

Lichtenthaler (49) entwickelte eine Gleichung für den kombinatorischen Anteil der Mischungsentropie, indem er zu dem Flory-Huggins-Term zusätzlich eine Korrektur für die Molekülgröße benutzte.

Die Theorie von Flory-Huggins geht von einem isothermen, isobaren Mischungsvorgang bei konstantem Gesamtvolumen in einem hypothetischen Gittermodell aus. Entropische Effekte, die durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen werden, bleiben unberücksichtigt. Formal stellt ΔS_m^{comb} das Analagon der idealen Mischungsentropie für Lösungen einfacher kugelförmiger Substanzen dar. Sind die Durchmesser des Segmentes und des Lösungsmittels sehr unterschiedlich, so kann das Volumen des Gitters nicht vollständig ausgefüllt werden, und es müssen Korrekturen, wie z.B. bei Lichtenthaler und Tompa (52) benutzt werden.

Hildebrand kam 1947 zu dem Schluß, daß der wahre Wert der kombinatorischen Entropie zwischen dem der idealen Mischungsentropie und dem der Flory Mischungsentropie liegt, wenn man die volle Ausnutzung des Gittervolumens zu Grunde legt.

Da Lichtenthalers (37, 49) Korrektur recht umständlich ist, modifizierten Donohue und Prausnitz (34) diese Gleichung

zu

$$\frac{\Delta S_m^{\text{comb}}}{R} = - \left[x_1 \ln \frac{x_1^{\cdot}(r_1)^{p_1}}{x_1^{\cdot}(r_1)^{p_1} + x_2^{\cdot}(r_2)^{p_2}} + x_2 \ln \frac{x_2^{\cdot}(r_2)^{p_2}}{x_1^{\cdot}(r_1)^{p_1} + x_2^{\cdot}(r_2)^{p_2}} \right] \quad (\text{Gl. 43})$$

Diese Gleichung geht für $p_1 = p_2 = 1$ in die Flory Gleichung

$$\frac{\Delta S_m^{\text{comb}}}{R} = - \left[x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2 \right] \quad (\text{Gl. 44})$$

und für $p_1 = p_2 = 0$ in die ideale Mischungsentropie

$$\frac{\Delta S_m^{\text{comb}}}{R} = - \left[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 \right] \quad (\text{Gl. 45})$$

über.

Die Exponenten stellen ein Maß für die Molekülgestalt dar und lassen sich bei Kenntnis von r und q/r aus der Tabelle 1 der Veröffentlichung von Prausnitz und Donohue extrapolieren.

Als Strukturparameter ergaben sich :

	r	q	q/r	p
CH_4	1	1	1	1
Squalan/ CH_4	14,76	9,44	0,6396	0,896
Squalan/ C_2H_4	10,56	7,54	0,714	0,925

Mit Hilfe dieser Parameter war es möglich ΔS_m^{comb} nach Gleichung 43 zu bestimmen. Die Abb. 17 zeigt ΔS_m^{comb} für das System Squalan + CH_4 aufgetragen gegen den Molenbruch. Zusätzlich eingezeichnet ist ΔS_m^{comb} nach Flory, Gl.44.

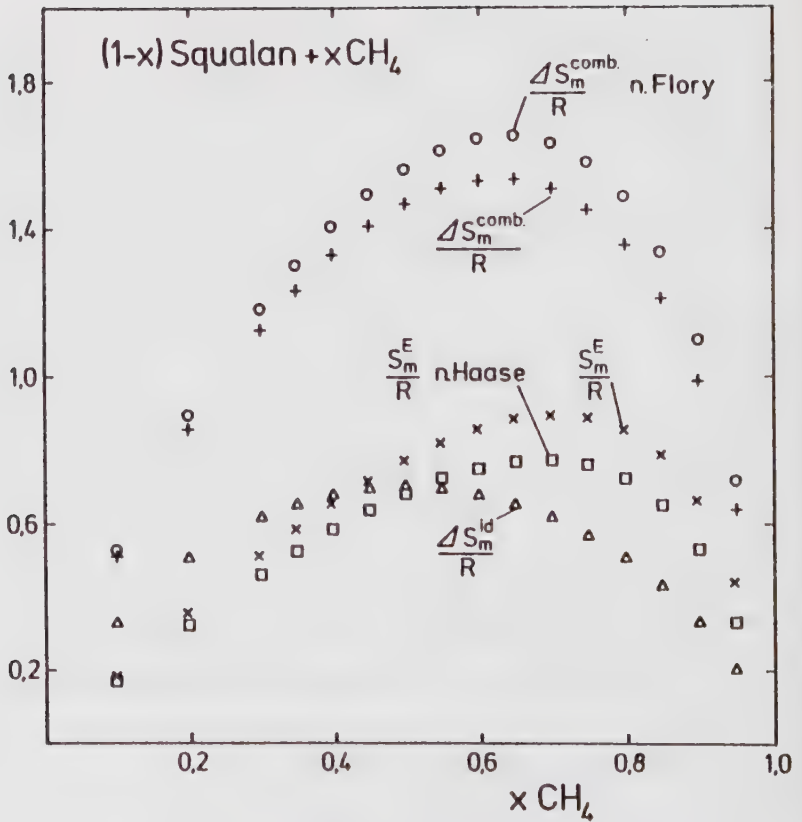


Abb. 17 : Auftragung von $\frac{\Delta S_m^{\text{comb.}}}{R}$ nach Flory und Präusnitz, $\frac{S_m^E}{R}$ nach Haase und Präusnitz und $\frac{\Delta S_m^{\text{id}}}{R}$ gegen den Molenbruch von CH₄ für das System CH₄ + Squalan.

4.5.6 Bestimmung der Exzeßenergie

Aus den ermittelten Werten von ΔS_m^{comb} läßt sich durch Abzug der idealen Mischungsentropie die Exzeßenergie bestimmen. Die Exzeßenergie läßt sich schreiben als:

$$\frac{S_m^E}{R} = \frac{\Delta S_m^{\text{comb}}}{R} - (- x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2), \quad (\text{Gl. 46})$$

wobei der zweite Term die ideale Mischungsentropie darstellt.

In Abb.17 sind für Squalan + CH_4 neben der kombinatorischen Entropie und der Exzeßentropie die ideale Mischungsentropie und die kombinatorische Mischungsentropie nach Flory eingezeichnet. Dabei stellt die ideale Mischungsentropie die unterste Grenze dar. Erwartungsgemäß liegt das Maximum beim idealen System beim Molenbruch 0,5 und verschiebt sich bei der berechneten Flory-Entropie zu einem Wert von 0,65. Die verallgemeinerte Flory-Entropie von Prausnitz ergibt einen Kurvenzug, der sein Maximum ebenfalls bei 0,65 hat und dem Kurvenverlauf, bedingt durch den Exponenten von 0,9, der Flory-Entropie sehr ähnlich ist. Das Maximum liegt um etwa $8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ tiefer.

Die Exzeßentropie ist etwa um die Hälfte kleiner als der Flory-Ansatz liefert. Der Kurvenverlauf wird noch asymmetrischer und sein Maximum liegt beim Molenbruch von 0,70. Dieses Bild entspricht genau den Ergebnissen von Prausnitz und Lichtenthaler und S. E. Wood (53), wo die Maxima auch zu Konzentrationen von größer als 60 mol% verschoben sind.

Zur Kontrolle der Exzeßentropie ist die Exzeßentropie nach einem halbempirischen Ansatz von Huggins (Buch von Haase 28) berechnet und mit eingezeichnet worden.

Es gilt:

$$\frac{S_m^E}{R} = \ln [1 + (r - 1)x_2] - x_2 \ln r - \frac{\alpha r x_1 x_2}{1 + (r - 1)x_2} .$$

(Gl. 47)

Der Faktor α resultiert aus einer Aufspaltung des Flory-Parameters χ in zwei Terme gemäß

$$\chi = \alpha + \frac{\beta}{T} .$$

(Gl. 48)

Der erste Term geht in die Exzeßentropie ein, der zweite trägt zur Exzeßenthalpie bei.

Für α wurde nach einem Beispiel von Haase ein Wert von 0,5 zugrunde gelegt. Aus der Abb. 17 erkennt man die recht gute Übereinstimmung mit der verallgemeinerten Flory-Gleichung. Das Maximum liegt ebenfalls beim Molenbruch 0,70.

Eine Methode, um genauere Daten von α und β/T zu ermitteln, zeigen Shultz und Flory (21) auf, indem man $1/T_c$ gegen $(1/x^{1/2} + 1/2x)$ aufträgt. Aus der Steigung erhält man den Entropieterm und aus dem Ordinatenabschnitt den enthalpischen Term. Dabei ist T_c die kritische Entmischungstemperatur und x der Grundmolenbruch. Mit dieser Methode ließ sich ein α zu 0,56 ermitteln.

4.5.7 Vergleich verschiedener monomerer Lösungsmittel in der Squalan + Kohlenwasserstoffmischung

Die Abb. 18 zeigt einen Vergleich der verschiedenen monomeren Lösungsmittel. In Abb. 17 wurde Methan als Monomeres angesehen. Für Squalan resultiert daraus ein Polymerisationsgrad von 14,76 und ein q von 9,44. In der Abb. 18 wird der Kurvenzug durch Dreiecke dargestellt. Die Kurve mit den höheren Werten stellt die kombinatorische Entropie dar, mit einem Maximum bei einem Molenbruch von 0,60. Die untere Kurve ist die Darstellung der Exzeßentropie mit einem Maximum bei 0,70.

Da die Vorstellung, die Polymerisation des Squalans mit CH_4 durchzuführen, sicherlich falsch ist und die wahre Darstellung nicht richtig wiedergegeben wird auf Grund des viel zu großen "hard core" Volumens, wurde Äthylen zur Berechnung der Entropie hinzugezogen. Nimmt man CH_4 als Referenz mit $r = 1$, so erhält man für C_2H_4 :

r	q	q/r	p
1,40	1,25	0,905	0,938

Berechnet man jetzt den Polymerisationsgrad des Squalans, so ergeben sich folgende Werte:

r	q	q/r	p
10,56	7,54	0,714	0,925

Die berechneten ΔS_m^{comb} und $S_m^E(x)$ sind ebenfalls in Abb. 18 eingezeichnet. Der Kurvenverlauf ist im Prinzip identisch mit der vorherigen Kurvenbeschreibung. Der Unterschied liegt

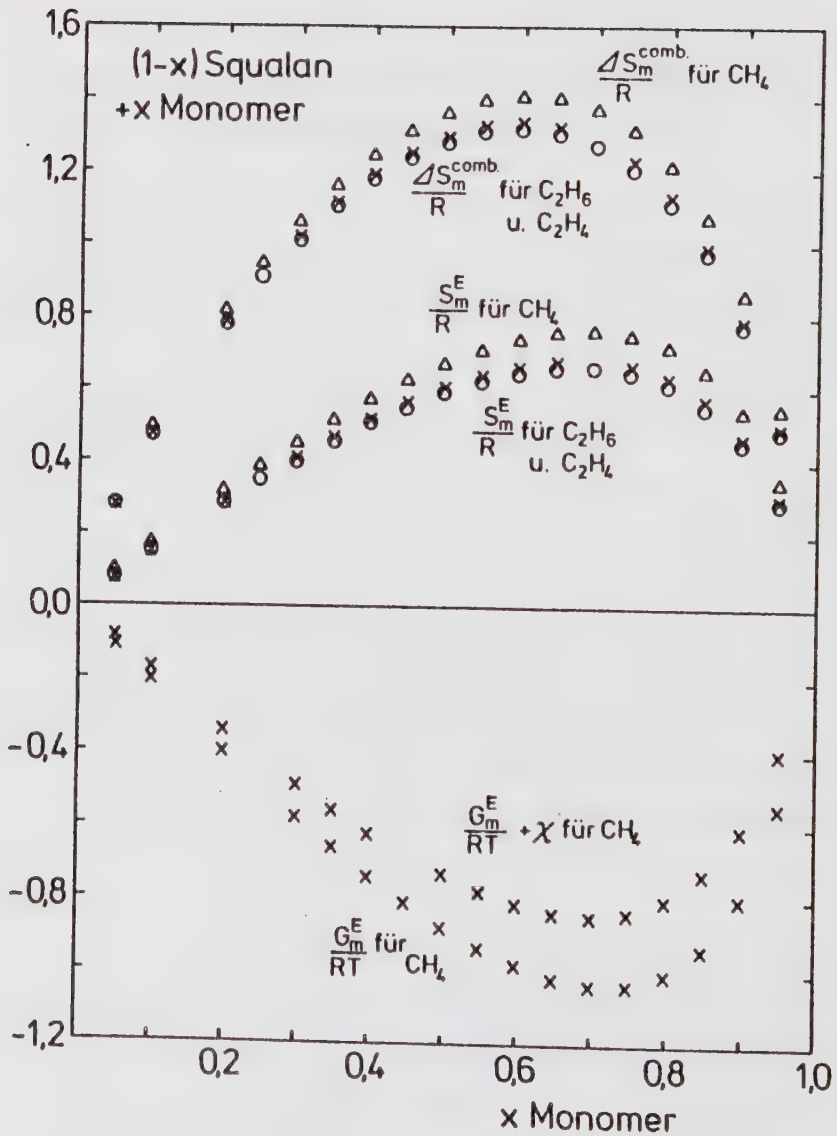


Abb. 13 : Einfluß der Monomergröße auf die Berechnung von $\frac{\Delta S_m^{\text{comb.}}}{R}$ und $\frac{S_m^E}{R}$ und Berechnung von $\frac{G_m^E}{RT}$ und $\frac{G_m^E}{RT} + \chi$ für CH_4

lediglich in der Höhe der Werte. Für C_2H_4 erhält man rund 10 % kleinere Werte.

Da das System C_2H_6 + Squalan ebenfalls qualitativ vermessen wurde, wurde die Entropie mit den Daten

	r	q	q/r	p
C_2H_6	1,57	1,38	0,875	0,903
Squalan	9,22	6,86	0,744	0,936

berechnet. Methan wurde wieder als Referenzmonomeres zugrunde gelegt und daraus resultierte für Äthan ein r von 1,57.

Das Ergebnis ist der Abb. 18 zu entnehmen. Die beiden Kurven von Äthylen (x) und Äthan (o) zeigen nahezu das gleiche Verhalten und fallen fast aufeinander.

Ein sehr deutliches Beispiel in der Beschreibung der Exeß-entropie befindet sich bei Prausnitz (34), wo die verschiedenen Monomergrößen für die Mischung CCl_4 und Octamethylcyclotetrasiloxan untersucht werden.

Die verallgemeinerten Flory-kombinatorischen Entropien liegen alle schwach im positiven Bereich. Dabei hat die Wahl der Monomergröße einen sehr großen Effekt auf die kombinatorische Entropie. In diesem speziellen Beispiel wird einmal CCl_4 als Monomeres betrachtet mit einem Polymerisationsgrad von eins, zum anderen wird Methan als Referenzmonomeres verwendet, und es ergibt sich daraus für CCl_4 ein r-Wert von 3,06.

Obwohl beide Monomere eine kugelige Gestalt haben, sind

die Differenzen in den Exzeßentropien, hervorgerufen durch die starken Unterschiede in der Größe, dennoch sehr deutlich. So beträgt das "hard core" Volumen für Methan $17,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und für CCl_4 $52,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Berechnungen zum Einfluß langkettiger und verzweigter Alkanmischungen mit Squalan finden sich bei Croucher und Patterson (54) . Aus Enthalpiemessungen konnten sie Ordnungseffekte ableiten, die mit zunehmender Kettenlänge zunehmen. Beim Mischen eines langen Alkans. (Squalan), welches eine starke Molekülordnung und ein kleines "hard core" Volumen besitzt, mit einem kurzen Alkan, welches nur eine schwache Ordnung aber ein großes "hard core" Volumen aufweist, müssen die Änderungen der Molekülanordnungen und des "hard core" Volumens berücksichtigt werden.

4.5.8 Berechnung von G_m^E für das CH_4 + Squalan System

Um Voraussagen über die Mischbarkeit eines Systems treffen zu können, kann dies durch die Berechnung von G_m^E erreicht werden. Phasentrennungen bei Polymerlösungen sind mit den Entmischungen und mit dem Phasenverhalten von niedrigmolekularen Flüssigkeiten vergleichbar. Unterschiede können auf die Größe und Verschiedenartigkeit der Komponenten zurückgeführt werden.

Auch im Squalan + CH_4 System kommt es wie bei den niedrigmolekularen Substanzen durch Temperaturerniedrigung oder Druckerniedrigung bei Konstanthaltung des anderen Para-

meters zur Entmischung.

Zur Ermittlung der Mischbarkeit ist es notwendig, den tatsächlichen Betrag des Flory-Parameters zu bestimmen.

Dazu ist es möglich, mit den Löslichkeitsparametern nach Scatchard und Hildebrand χ zu berechnen. Für unpolare Systeme läßt sich χ abschätzen zu

$$\chi = \frac{V_{m1}^*}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{Gl. 49})$$

V_{m1}^* = Molvolumen des Lösungsmittels

δ = Löslichkeitsparameter.

δ konnte für Squalan nach einer Methode von van Krevelen (55) oder R.B. Seymour (56) über Inkrementgruppen bestimmt werden.

δ ergab sich für Squalan zu 8,36 bzw. 8,42 cal^{1/2} cm^{-3/2}.

Bei Kenntnis von χ ist es möglich, G_m^E zu berechnen nach:

$$G_m^E = RT [x_2 \ln r - \ln(1 + (r - 1)x_2)] \quad (\text{Gl. 50})$$

für ideale athermische Mischungen

und

$$G_m^E = RT [x_2 \ln r - \ln(1 + (r - 1)x_2)] + \frac{\chi^{rx_1 x_2}}{1 + (r - 1)x_2} \quad (\text{Gl. 51})$$

für nicht-athermische Mischungen.

Dabei kann χ nur näherungsweise berechnet werden. Eine Konzentrationsabhängigkeit wird nicht berücksichtigt und die Temperaturabhängigkeit wird als proportional T^{-1} angenommen. Experimentelle Daten verschiedener Autoren, wie z.B. Eichinger (57), konnten die obigen Annahmen jedoch

nicht bestätigen. Sie fanden eine merkliche Konzentrationsabhängigkeit und eine wesentlich komplexere Temperaturabhängigkeit als es die Flory-Huggins-Theorie voraussagt.

Aus den experimentellen Daten zeigte es sich, daß das χ nicht als rein enthalpische Größe zu verstehen war. Neben den enthalpischen Anteilen treten zusätzliche entropische Anteile hinzu, die sogar dominieren können

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad . \quad (Gl. 52)$$

Um die entsprechenden Anteile bestimmen zu können, sind sehr genaue experimentelle Daten notwendig. Da diese aber in dieser Arbeit fehlen, wurden auf Grund der kleinen Werte von χ_H in der Literatur sämtliche phasentheoretischen Effekte dem χ_S Term zugeschlagen. Aus einer Tabelle bei Tapavicza und Prausnitz (33) sind die Werte von χ_H und χ_S für Polymethacrylat in acht verschiedenen Lösungen zu entnehmen. Hierbei sind die χ_H Werte um den Faktor 6 bis 26 kleiner als χ_S , so daß für eine qualitative Betrachtung von G_m^E nur die Hinzuziehung von χ_S als gerechtfertigt erscheint. Die Abb. 18 zeigt eine Auftragung der berechneten G_m^E / RT Kurven gegen den Molenbruch. Die Gibbs'sche Exzeßenergie liegt im negativen Bereich und zeigt wie die $\Delta S_m^{comb} / R$ und S_m^E / R Kurven einen asymmetrischen Verlauf, dessen Minimum bei der unteren Kurve beim Molenbruch von 0,75 liegt.

Die untere Kurve stellt G_m^E / RT ohne Berücksichtigung des Flory-Parameters dar. Es werden sowohl entropische als auch enthalpische Effekte nicht berücksichtigt.

Die obere, durch Kreuze gekennzeichnete Kurve, deren Minimum bei 0,70 liegt, berücksichtigt von dem Flory-Parameter den entropischen Anteil und verschiebt die G_m^E / RT Kurve zu positiveren Werten. Der enthalpische Anteil wurde aus den vorher genannten Gründen nicht berücksichtigt.

4.5.9 Berechnung des kritischen Volumenbruches, der kritischen Entmischungskonzentration und des kritischen Flory-Parameters

Zur Berechnung des kritischen Volumenbruches, der kritischen Entmischungskonzentration und des kritischen Flory-Parameters wurde der Huggins-Ansatz verwendet

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^*}{RT} = \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \quad (\text{Gl. 53})$$

$$\frac{\mu_2 - \mu_2^*}{RT} = \ln \phi_2 - (r - 1) \phi_1 + r \chi \phi_1^2.$$

Hier sind μ_1 das chemische Potential der Komponente 1 in der Lösung und μ_1^* das chemische Potential des reinen flüssigen Stoffes 1.

Da für den kritischen Punkt

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_1} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (\text{Gl. 54})$$

gilt, folgt für die kritischen Größen nach Differentiation des Huggins-Ansatzes

$$\phi_{2c} = \frac{1}{1 + r^{1/2}}$$

$$\chi_{2c} = 1/2 \cdot \left(1 + \frac{1}{r^{1/2}} \right)^2 \quad (\text{Gl. 55})$$

$$x_{2c} = \frac{1}{1 + r^{3/2}} \cdot$$

Setzt man die verschiedenen Polymerisationsgrade ein, so erhält man folgende Werte:

$$\begin{array}{lcl} & \phi_{2c} = 0,21 \\ r = 14,76 & \chi_{2c} = 0,79 \\ & x_{2c} = 0,017 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} & \phi_{2c} = 0,25 \\ r = 9,22 & \chi_{2c} = 0,88 \\ & x_{2c} = 0,034 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} & \phi_{2c} = 0,24 \\ r = 10,56 & \chi_{2c} = 0,86 \\ & x_{2c} = 0,028 \end{array}$$

Interpoliert man die entsprechenden Daten aus dem T(x) Entmischungsdiagramm des Squalan + CH₄ Systems, so ergibt sich ϕ_{2c} experimentell zu 0,306 nach der Formel.

$$\phi_{2c} = \frac{w_2 v_2^+}{w_1 v_1^+ + w_2 v_2^+}$$

und der kritische Molenbruch zu $x_{2c} = 0,025$.

Die theoretischen und experimentellen Werte stehen in guter Übereinstimmung.

4.6 Berechnungen der Gibbs'schen Exzeßenergie mit Hilfe verschiedener Ansätze

Um die Eigenschaften der Flüssig-Flüssig-Entmischung beschreiben zu können, wurde zur Berechnung G_m^E als thermodynamische Funktion gewählt, die mit anderen Größen folgendermaßen zusammenhängt

$$G_m^E = H_m^E - T S_m^E .$$

Die molare Gibbs'sche Exzeßenergie wurde mit verschiedenen Ansätzen ermittelt, und die erhaltenen Werte wurden untereinander verglichen.

4.6.1 G_m^E berechnet mit dem Porter'schen Ansatz

Als einfachster Ansatz für niedrigmolekulare binäre flüssige Mischungen von Nichteletrolytlösungen bietet sich der Porter'sche Ansatz an in der Form

$$G_m^E = A x_1 x_2 . \quad (\text{Gl. 56})$$

Die Nullte Näherung des Porter'schen Ansatzes stellt die reguläre Lösung dar, wo $S_m^E = 0$, $H_m^E \neq 0$ und $V_m^E = 0$ ist.

Die Größe A wurde nach

$$A = 2RT_c \quad \text{berechnet.}$$

Bei Vergleichen mit experimentellen Daten stellt sich heraus (siehe bei Haase (28) entsprechende Literaturstellen), daß bei Systemen mit unpolaren Komponenten die berechneten G_m^E Werte recht gut mit dem Experiment Übereinstimmen. Man

findet bei Mischungen mit unpolaren Komponenten die Gesetzmäßigkeit, daß H_m^E , S_m^E und somit G_m^E annähernd einen symmetrischen Verlauf zeigen und im gesamten Konzentrationsverlauf positiv sind.

Auch bei Anwesenheit polarer Komponenten wird der Verlauf qualitativ richtig wiedergegeben. Besonders G_m^E läßt sich gut wiedergeben, da diese thermodynamische Funktion oft einen nahezu symmetrischen Verlauf zeigt und frei von Wendepunkten ist. Einflüsse von S_m^E und H_m^E wirken sich kaum aus, auch dann nicht, wenn die letzten Exzeßfunktionen einen unsymmetrischen oder gar s-förmigen Kurvenverlauf haben. Somit stellt G_m^E eigentlich die unspezifischste Funktion in der Beschreibung von Entmischungserscheinungen dar. Der Vorteil der Berechnung von G_m^E liegt allerdings darin, daß aus G_m^E sich der Aktivitätskoeffizient bestimmen läßt.

Die Gibbs'sche Exzeßenergie wurde sowohl aus den isobaren als auch aus den isothermen Entmischungsdiagrammen der Systeme $CH_4 + CF_4$ und $CH_4 + CHF_3$ berechnet, indem aus den Isobaren die obere kritische Entmischungstemperatur analog der Regel von Cailletet und Mathias interpoliert wurde und sich daraus das A zu $A = 2RT_c$ ergab. Es wurde so für jede Isobare verfahren und die jeweilige $G_m^E(x)$ -Kurve berechnet.

Aus den Gründen, die bei der Neckel-Berechnungsmethode im nächsten Abschnitt beschrieben werden, wurde auch aus den Isothermen die G_m^E -Kurve berechnet. Dazu wurde die kritische Temperatur der entsprechenden Isothermen in die

obige Gleichung eingesetzt.

4.6.2 G_m^E -Berechnungsmethode nach Neckel

Zur Berechnung von G_m^E , welche die Abweichung der thermodynamischen Funktion von den Werten bei idealen Mischungen mißt, wurde die Methode von Neckel (58) angewandt. Seine Methode gestattet, die Änderung der Gibbs'schen Exzeßenergie mit der Konzentration bei der kritischen Entmischungstemperatur zu berechnen. Durch numerische Integration von $\partial G_m^E / \partial x$ erhält man die G_m^E -Werte bei der kritischen Entmischungstemperatur.

Als thermodynamische Grundlage zur Berechnung von G_m^E dient die Gibbs-Duhem-Beziehung

$$\sum_{k=1}^N x_k d\mu_k - V_m dP + S_m dT = 0. \quad (\text{Gl. 57})$$

Aus dem Stabilitätskriterium gilt für zwei koexistierende Phasen ' und'', daß außer $T' = T''$ und $P' = P''$ auch $\mu' = \mu''$ gelten muß.

Beim thermodynamischen Gleichgewicht erhält man in einem binären System

$$G_m'(T, x') - x' \left(\partial G_m / \partial x \right)'_{T, x'} = G_m'' - x'' \left(\partial G_m / \partial x \right)''_{T, x'}. \quad (\text{Gl. 58})$$

$G_m^E(T, x)$ hängt mit dem G_m^E -Wert bei der kritischen Entmischungstemperatur über folgende Beziehung zusammen:

$$G_m^E(T, x) = G_m^E(T_c, x) - (T - T_c) S_m^E(T_c, x) - \int_{T_c}^T dT \int_{T_c}^T C_P^E / T dT. \quad (\text{Gl. 59})$$

Ferner gilt

$$G_m^E(T, x) = G_m^{\text{real}}(T, x) - G_m^{\text{id}}(T, x) . \quad (\text{Gl. 60})$$

Differenziert man nun die Gleichungen 59 und 60 für $P = \text{const.}$ nach dem Molenbruch bei konstanter Temperatur und konstantem Druck und setzt diese Gleichungen in die Gleichgewichtsbedingung der Gleichung 58 ein, so erhält man

$$G_m^E(T_c, x'') - G_m^E(T_c, x') - (x'' - x') \frac{\partial G_m^E(T_c, x'')}{\partial x} - f = 0 . \quad (\text{Gl. 61})$$

Der Ausdruck f enthält G_m^{id} , S_m^E , C_P^E und die entsprechenden Differentiationen nach x .

Als weitere Gleichung wird

$$\frac{\partial G_m^E(T_c, x')}{\partial x} = \frac{\partial G_m^E(T_c, x'')}{\partial x} + d \quad (\text{Gl. 62})$$

benutzt.

Entnimmt man nun aus dem $T(x)$ -Diagramm bei verschiedenen Temperaturen die Konzentration der koexistierenden Phasen, beginnend von der kritischen Konzentration, so kann man die Terme f und d berechnen.

Da keine Werte von S_m^E und C_P^E bekannt waren, wurde mit Nullter Näherung gerechnet. Man nimmt also an, daß S_m^E und C_P^E sehr klein sind, was quasi der Theorie der streng regulären Lösung entspricht, und setzt voraus, daß sich die Mischungslücke nur über einen kleinen Temperaturintervall erstreckt. Diese letzte Forderung war auch in den zu untersuchenden Systemen gegeben.

Somit ergibt sich f und d zu:

$$f = RT \left[x' (\ln x' - \ln x'') + (1 - x') (\ln (1 - x') - \ln (1 - x'')) \right] \quad (\text{Gl. 63})$$

$$d = RT (\ln x'' + \ln (1 - x') - \ln x' - \ln (1 - x'')). \quad (\text{Gl. 64})$$

Aus den berechneten Werten von f und d ergibt sich die Differenz von

$$\frac{\partial G_m^E(T_c, x_c')}{\partial x} \quad \text{und} \quad \frac{\partial G_m^E(T_c, x_c'')}{\partial x} \quad (\text{Gl. 65})$$

Da keine $G_m^E(T_c)$ -Werte des Systems bekannt waren, wurde zunächst ein Wert angenommen, so daß alle oberen Differenzen um einen bestimmten Betrag abwichen. Da aber G_m^E bei $x = 0$ und $x = 1$ den Wert Null haben muß, läßt sich der exakte $G_m^E(T_c)$ durch eine numerische Integration ermitteln:

$$\int_{x=0}^{x=1} \left(\frac{\partial G_m^E(T_c)}{\partial x} \right) dx = \int_{x=0}^{x=1} \frac{\partial G_m^E(T_c)}{\partial x} dx + \int_{x=0}^{x=1} a \cdot dx = a. \quad (\text{Gl. 66})$$

Kritisch ist die Neckel-Methode in den Fällen, wo sich die Mischungslücke nur über einen engen Konzentrationsbereich erstreckt, wie es beim System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ und noch extremer beim $\text{CH}_4 + \text{Squalan}$ System der Fall ist. Die Neckel-Methode verlangt nämlich die Extrapolation der Konzentrationswerte der Mischungslücke auf Null und Eins.

Diese Extrapolation wird so durchgeführt, indem man den

Differentialquotienten $\Delta \frac{\partial G_m^E(T_c)}{\partial x} / \Delta x$ gegen x aufträgt

und gegen x gleich Null und Eins extrapoliert. Gleichzeitig läßt sich aus der Auftragung erkennen, ob das Konsistenzkriterium erfüllt ist, bei dem die Flächen oberhalb und unterhalb der Nullachse gleichsein müssen.

Abb. 19 zeigt $G_m^E(x)$ -Kurven für zwei verschiedene Drücke.

Die Konzentrationen der koexistierenden Phasen wurden isobaren $T(x)$ -Kurven entnommen. Deutlich zeigt sich, daß die G_m^E -Kurven mit steigendem Druck immer symmetrischer werden und die Abweichungen zwischen dem Porter'schen Ansatz und der Neckel-Methode mit zunehmendem Druck immer kleiner werden.

Im System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ werden die G_m^E -Kurven etwa bei 1900 bar aufeinanderfallen, während im $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ dies erst bei sehr hohen Drücken der Fall sein wird.

Gleichzeitig wurde versucht, $G_m^E(P_c)$, bezogen auf den kritischen Druck, aus dem isothermen $P(x)$ -Diagramm zu berechnen.

Auch hierbei wurde in Nullter Näherung gerechnet, so daß der Term V_m^{EP} entfällt. Der Vorteil dieser Berechnung liegt darin, daß nur ein kleiner Betrag von V_m^{EP} vernachlässigt wird gegenüber einem wahrscheinlich größeren Betrag von TS_m^E .

Für das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ beträgt der experimentelle Wert von V_m^E aus der Arbeit von Scott (13) $0,39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Für S_m^E ergibt sich aus der Differenz der G_m^E -Werte aus (43) und der H_m^E -Werte aus (40) bei 98 K ein Wert von $0,21 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Daher rechtfertigt die Auswertung aus dem $P(x)$ -Diagramm

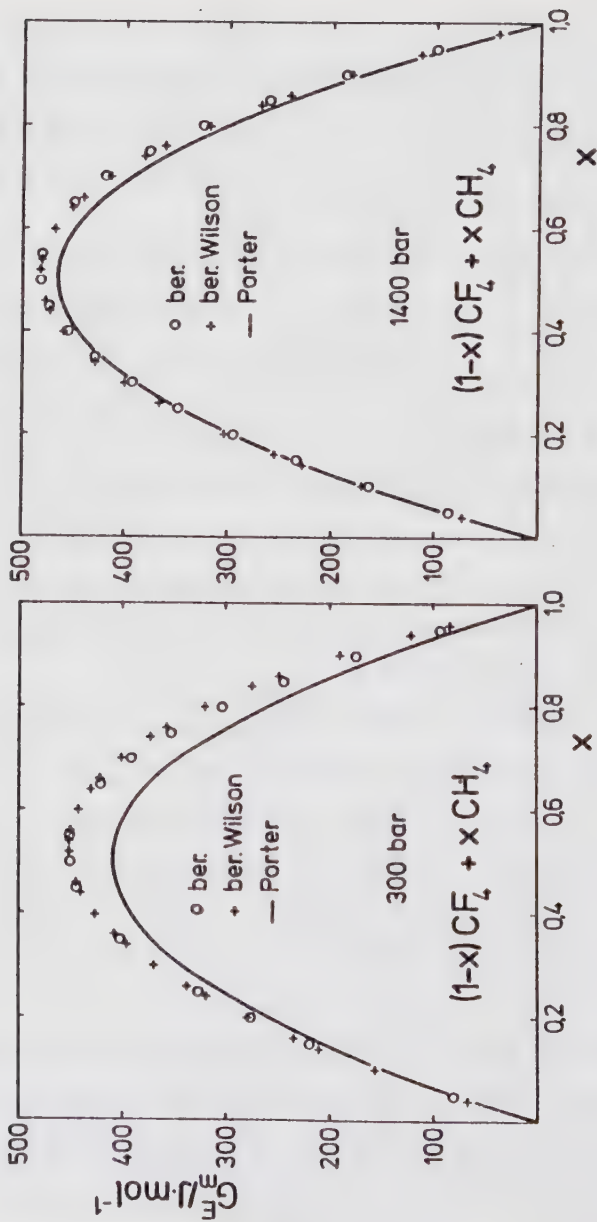


Abb. 19 : $G_m^E(x)$ für das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ berechnet aus

$T(x)$ -Isobaren

wahrscheinlich eher das Ergebnis als aus dem $T(x)$ -Diagramm bei einer Berechnung in Nullter Näherung.

Auch bei dieser Berechnungsmethode erfährt die G_m^E -Kurve mit steigender Temperatur eine höhere Symmetrie. Dies wird in Abb. 20 verdeutlicht, wo G_m^E aus der höchsten und niedrigsten Isothermen des $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ Systems berechnet wurde. Zusätzlich eingezeichnet ist die berechnete Kurve mit dem Porter'schen Ansatz. Hierbei werden ebenfalls beide G_m^E -Kurven mit steigender Temperatur immer ähnlicher und sollten bei hohen Temperaturen identisch werden.

Der Grund für dieses Verhalten könnte, den Arbeiten von Engels (59) und Götze (60) folgend, darin liegen, daß mit zunehmendem Druck das V_m^E immer kleiner wird und bei hohem Druck der Term V_m^{EP} nahezu völlig verschwindet, was genau der Berechnung in Nullter Näherung entspräche. Bei Engels z.B. erniedrigt sich das Exzeßvolumen von $0,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei einem bar auf $0,08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 2000 bar bei dem System 3-Methylpyridin + Wasser und 50 Gew% H_2O .

Auch in nichtwässrigen Systemen konnten ähnliche Effekte in letzter Zeit nachgewiesen werden. So verringert sich bei Jeschke (61) das Exzeßvolumen im Methylcyclohexan + Toluol System von $0,4$ auf $0,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei einer Druckänderung von einem auf 2500 bar und im Isopropanol + n-Heptan System von $0,6$ auf $0,17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei gleicher Druckänderung und 50 Gew% der jeweiligen zweiten Komponenten.

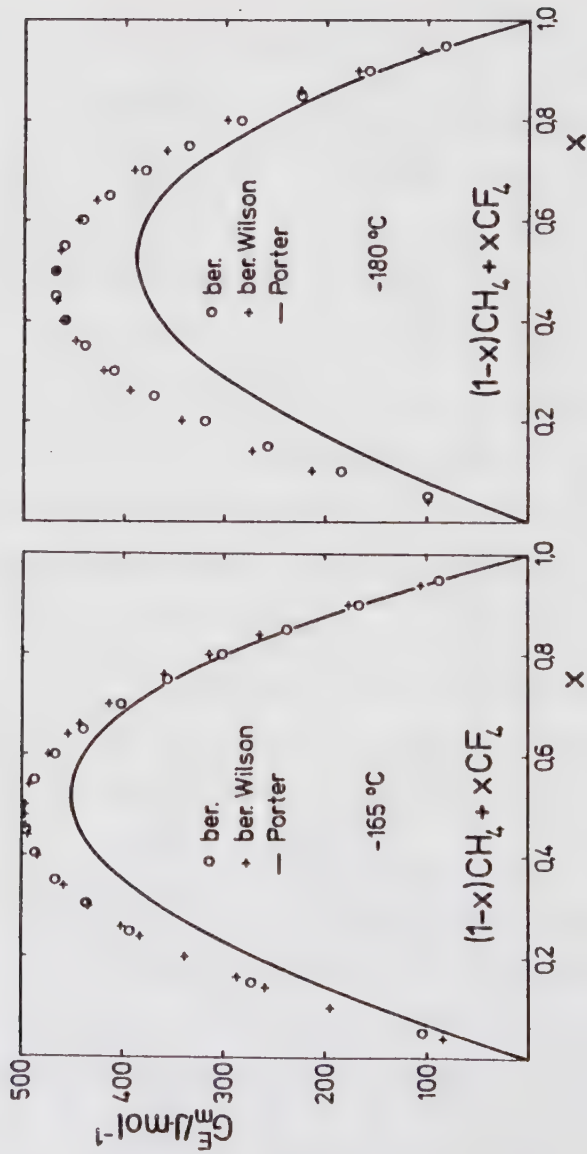


Abb. 20 : $G_m^E(x)$ für das System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ berechnet aus $P(x)$ -Isothermen

Die Abb. 21 und 22 zeigen berechnete G_m^E -Kurven für die kritische Entmischungstemperatur bei 500 und 1800 bar und die G_m^E -Kurven für die kritischen Entmischungsdrücke bei -105°C und -110°C für das System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$.

Noch viel deutlicher als im $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ System zeigt sich bei der Mischung von $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ der Einfluß des höheren Druckes bzw. der höheren Temperatur zur Ausbildung einer immer symmetrischer werdenden G_m^E -Kurve. Das Extremum verschiebt sich von 56 mol% CH_4 bei 500 bar zu 52 mol% CH_4 bei 1800 bar und strebt bei noch höheren Drücken dem Wert von 50 mol% zu.

Es ist auffällig, daß bei diesem System im Gegensatz zur $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ Mischung der Porter'sche Ansatz bei niedrigen Drücken einen höheren Extremwert als der Neckelansatz ergibt. Bei hohen Drücken zeigt sich für beide Rechenansätze eine Angleichung.

Aus dem Verlauf der G_m^E -Kurven der beiden Mischungen läßt sich der Schluß ziehen, daß die $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ Mischung bei hohen Drücken sehr gut durch die Theorie der regulären Lösung beschrieben werden kann. Schon bei niedrigen Drücken lassen sich die Randkonzentrationen durch den Porter'schen Ansatz wiedergeben.

Im $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ System rückt zwar die Konzentration für den maximalen G_m^E -Wert näher zum Porter'schen Extremum von 0,5, jedoch bleibt auch bei hohen Drücken der asymmetrische Verlauf der G_m^E -Kurve bestehen, so daß bei diesem System die Betrachtung als reguläre Lösung nicht gerechtfertigt er-

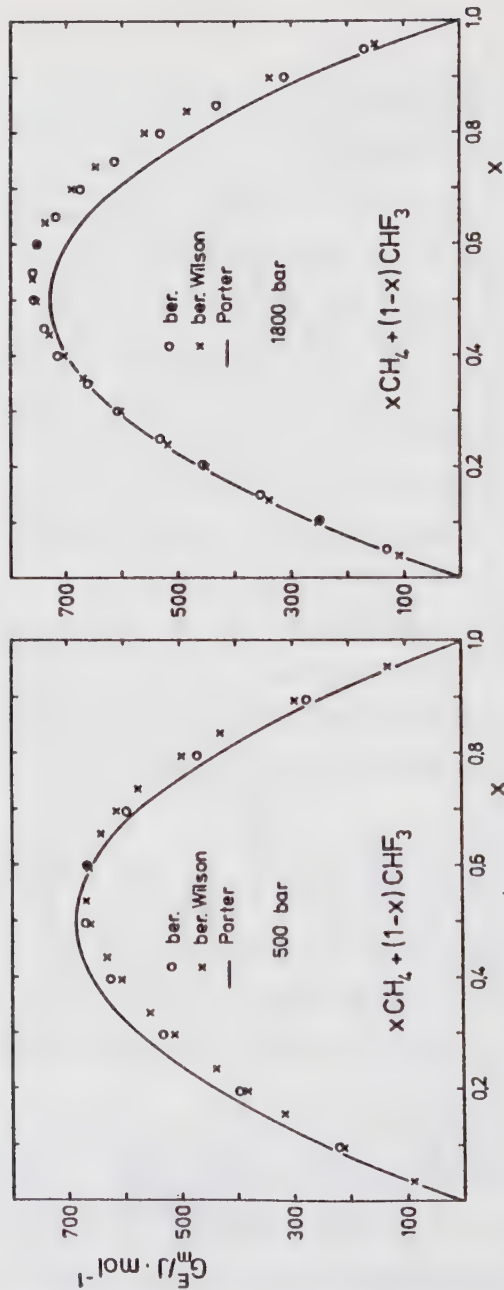


Abb. 21 : $G_m^E(x)$ für das System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ berechnet aus $T(x)$ -Isobaren

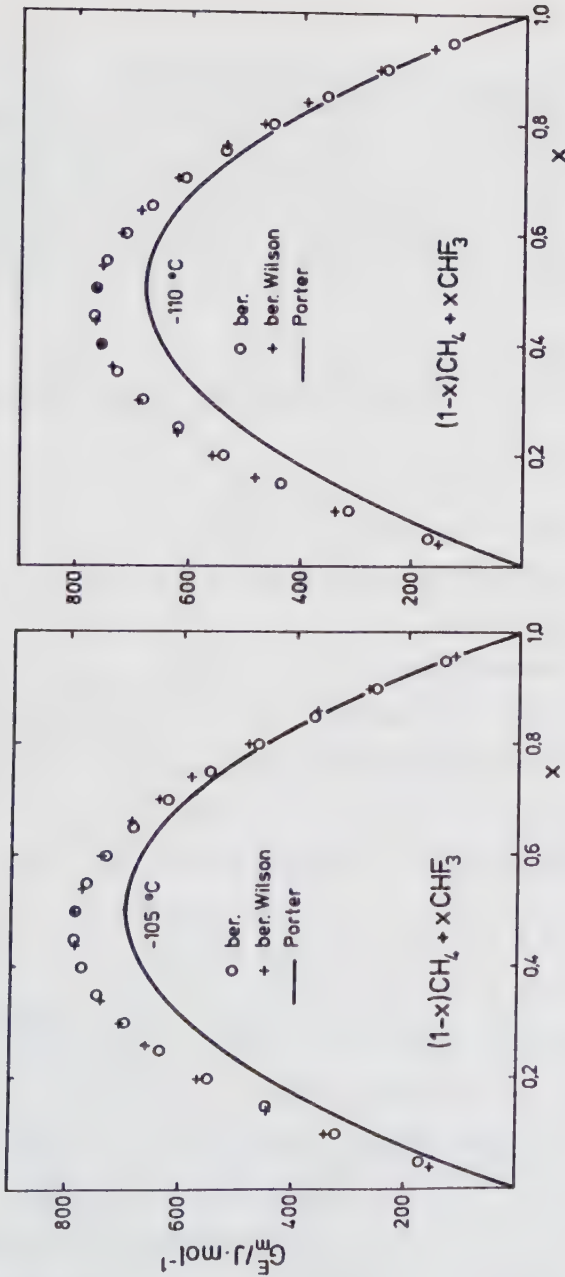


Abb. 22 : $G_m^E(x)$ für das System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ berechnet aus

$P(x)$ -Isothermen

scheint.

Es müssen also größere intermolekulare Wechselwirkungskräfte, hervorgerufen durch das permanente Dipolmoment des CHF_3 auftreten, deren Einfluß einerseits die Exeßenthalpie berücksichtigt und die andererseits durch die Exeßentropie beschrieben werden.

4.6.3 Berechnung der G_m^E - Kurve mit Hilfe der Wilson - Gleichung

Im Gegensatz zur Neckel-Methode und zum Redlich-Kister-Ansatz, der einen einfachen Polynomansatz in den Molenbrüchen darstellt, erlaubt die Wilson-Gleichung eine molekulartheoretische Interpretation.

Die Wilson-Gleichung basiert auf einem semitheoretischen Ansatz und verlangt die Kenntnis von nur zwei Parametern in einer binären Mischung, um das thermodynamische Verhalten richtig beschreiben zu können. Die Verwendung von so wenigen Parametern stellt den großen Vorteil gegenüber den anderen Gleichungen dar, wie u.a. von Scatchard (62), Heil und Prausnitz (63) und Renon und Prausnitz (64).

Es wurde in dieser Arbeit nun versucht, die aus der Mischungslücke berechneten G_m^E -Werte nach der Neckel-Methode mit einer Gleichung sehr einfachen Aufbaus zu vergleichen. Dazu wurde die Wilson-Gleichung hinzugezogen, die Mischungen von Molekülen betrachtet, die sich nicht nur in ihrer Größe, sondern auch in ihren intermolekularen Kräften unter-

scheiden. Orye und Prausnitz (65) beschreiben in einem Übersichtsartikel die Vorteile dieser Gleichung.

Nachdem Flory und Huggins 1940 einen Ausdruck für die Gibbs'sche Exzeßenergie für Molekülmischungen mit chemischer Gleichheit, aber unterschiedlicher Größe aufgestellt hatten, stellte 1964 Wilson (66) eine Gleichung auf, die nicht nur die unterschiedlichen Molekülgrößen, sondern auch die intermolekularen Kräfte berücksichtigt.

Ausgangspunkt für die Aufstellung der Wilson-Gleichung war die Flory-Huggins-Gleichung in der Form

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \quad (\text{Gl. 67})$$

Anstelle der Volumenbrüche benutzte Wilson die von ihm bezeichneten 'Lokalen Volumenbrüche', die durch folgende Gleichung für die Komponente 1 definiert werden:

$$\phi_1 = \frac{x_1 v_{m1}^* \exp - (\lambda_{11} / RT)}{x_1 v_{m1}^* \exp - (\lambda_{11} / RT) + x_2 v_{m2}^* \exp - (\lambda_{12} / RT)} \quad (\text{Gl. 68})$$

Definiert man das Verhältnis

$$\frac{v_{m2}^*}{v_{m1}^*} \exp - (\lambda_{12} - \lambda_{11}) / RT \equiv \Lambda_{12} \quad (\text{Gl. 69})$$

$$\frac{v_{m1}^*}{v_{m2}^*} \exp - (\lambda_{12} - \lambda_{22}) / RT \equiv \Lambda_{21} \quad (\text{Gl. 70})$$

und setzt diese Größen in die Flory - Huggins-Gleichung ein, so erhält man für die Gibbs'sche Exzeßenergie

$$\frac{G_m^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2) . \quad (\text{Gl. 71})$$

Die zwei Parameter Λ_{12} und Λ_{21} geben das Verhältnis der Molekülgrößen über die Molvolumenquotienten an und charakterisieren die Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekülen.

Die Werte von λ konnten aus Moleküldaten entnommen werden. Für die Mischung $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$, welche nur aus unpolaren Substanzen besteht, wurden nur Daten der Polarisierbarkeit α , des Ionisationspotentials und des Moleküldurchmessers benötigt.

Für die reinen Substanzen ergibt sich λ_{11} nach London zu

$$\lambda_{11} = -3/4 \frac{\alpha_1^2 \cdot I_1}{r_{11}^6} . \quad (\text{Gl. 72})$$

Für die gemischten Glieder folgt:

$$\lambda_{1j} = -3/2 \frac{\alpha_1 \alpha_j}{r_{1j}^6} \left(\frac{I_1 \cdot I_j}{I_1 + I_j} \right) . \quad (\text{Gl. 73})$$

Die Werte der Polarisierbarkeit konnten der Veröffentlichung von Reed (67) und die des ersten Ionisationspotentials I dem Landolt Börnstein entnommen werden. Die Werte für die Moleküldurchmesser entstammten einer Mitteilung von Lichtenthaler. Dabei stellt r den Gleichgewichtsabstand dar und wurde den Werten für das Lennard - Jones-Potential entnommen. Für den gemischten Term wurde r_{12} ebenfalls von Lichtenthaler übernommen.

Mit den Werten

	$\frac{\alpha}{10^{-25} \text{ cm}^3}$	$\frac{r}{10^{-8} \text{ cm}}$	$\frac{I}{\text{eV}}$	$\delta_{11} = 0,84 \text{ v}_{\text{cll}}^{1/3}$
CH_4	26	4,05	13,16	3,88
CF_4	28,57	4,89	17,8	4,43
$\text{CH}_4 + \text{CF}_4$		4,52		

ergeben sich folgende Wechselwirkungsenergien:

$$\lambda_{\text{CH}_4 + \text{CH}_4} - 0,01512 \text{ eV}$$

$$\lambda_{\text{CF}_4 + \text{CF}_4} - 0,00797 \text{ eV}$$

$$\lambda_{\text{CH}_4 + \text{CF}_4} - 0,00993 \text{ eV} .$$

Wird zu einer unpolaren Komponente eine polare Substanz hinzugegeben, so muß neben der Polarisierbarkeit das Dipolmoment berücksichtigt werden.

$$\lambda_{ij} = - \frac{\alpha_i \mu_j^2}{r_{ij}^6} \quad (\text{Gl. 74})$$

Die Wechselwirkungsenergien betragen

$$\lambda_{\text{CH}_4 + \text{CHF}_3} - 0,01106 \text{ eV}$$

$$\lambda_{\text{CHF}_3 + \text{CHF}_3} - 0,09202 \text{ eV} .$$

Auf Grund der ermittelten λ_{11} Werte läßt sich erkennen, daß beim reinen CF_4 die Wechselwirkungen am geringsten sind, während sie beim CHF_3 am größten sind. Die 1-2 Wechselwirkung ist wie zu erwarten für $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ größer als für $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$. Beide 1 - 2 Wechselwirkungen liegen relativ nahe

bei der 1 - 1 Wechselwirkung des CH_4 .

Nach der Bestimmung der Λ_{1j} -Werte war es möglich, Λ_{12} und Λ_{21} zu berechnen. Die Molvolumina der Komponenten CH_4 , CF_4 und CHF_3 wurden bei den entsprechenden Temperaturen und Drücken mit Hilfe der Redlich-Kwong-Gleichung von Deiters mit einem Rechenprogramm berechnet, da nur ein Teil der Werte aus der Literatur bekannt war.

Aus den erhaltenen Daten konnte G_m^E bestimmt werden.

Einem Hinweis von Wilson konnte entnommen werden, daß für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht die Gleichung sehr gut erfüllt ist, wie Orye und Prausnitz an etwa 100 Systemen überprüfen konnten.

Da mit der Wilson-Gleichung keine Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte berechnet werden können, muß für eine Flüssig-Flüssig-Entmischung die Gleichung mit einem Multiplikationsfaktor multipliziert werden, wie Scatchard (68) an einem Beispiel zeigen konnte. Daher wurde der maximale Wilson- G_m^E -Wert an den maximalen Neckel-Wert angepaßt.

Die Ergebnisse können den Abb. 19 bis 22 entnommen werden. Obwohl die Anpassung nur an einen, den maximalen G_m^E -Wert, erfolgte, stimmen erstaunlicherweise die Ergebnisse von Neckel und Wilson äußerst gut überein. Auch im $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ System wird die Asymmetrie richtig wiedergegeben. Hier beobachtet man ein Wandern des maximalen G_m^E -Wertes von 44 mol% CHF_3 bei 500 bar nach 48 mol% CHF_3 bei 1800 bar. Allerdings sind die Anpassungsfaktoren relativ hoch und liegen beim $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ zwischen 3,66 bei 300 bar und

3,25 bei 1400 bar und bei der $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ Mischung zwischen 3,06 bei 500 bar und 2,73 bei 1800 bar. In dem Beispiel von Scatchard beträgt der Multiplikationsfaktor nur 1,47 für das System Wasser + Butylglykol für eine Temperatur von 85°C .

4.6.4 Approximierung der berechneten G_m^E - Kurve mit Hilfe der Redlich-Kister-Gleichung

Zusätzlich wurden die nach der Neckel-Rechenmethode gewonnenen G_m^E -Werte mit Hilfe der Redlich-Kister-Gleichung approximiert, in der zur Anpassung der G_m^E -Kurve drei Parameter verwendet wurden. Die Redlich-Kister-Gleichung lieferte das gleiche Kurvenverhalten und unterstrich auch in der $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ Mischung das asymmetrische Verhalten.

In der Redlich-Kister-Gleichung

$$G_m^E = x_1 x_2 (A + B (x_1 - x_2) + C (x_1 - x_2)^2) \quad (\text{Gl. 75})$$

gibt der Faktor A eine symmetrische Parabel wieder, der Faktor B ist asymmetrisch in x und verschiebt die Parabel nach rechts oder links, während C wieder symmetrisch in x ist und die Parabel streckt oder staucht.

Sehr deutlich zeigt sich die steigende Symmetrie der G_m^E Kurve mit steigendem Druck, wenn man die Faktoren B und C aus dem Redlich-Kister-Ansatz für die Mischung $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ betrachtet. Der Faktor nimmt von 0,48 bei 100 bar auf 0,08 bei 1400 bar ab, während der Faktor C von 0,33 auf 0,03

bei gleichen Druckbedingungen abnimmt.

Das gleiche Verhalten setzt sich auch in den Auswertungen aus den isothermen Diagrammen fort. Hier nimmt B von - 0,37 bei -180°C auf - 0,14 bei -165°C ab und C nimmt von 0,49 auf 0,11 ab.

Ein Vergleich der B und C Faktoren im $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ System zeigt, daß sich die Symmetrie mit steigendem Druck nur geringfügig ändert. Der Faktor B nimmt nur sehr schwach von 0,43 bei 500 bar auf 0,39 bei 1800 bar ab, während der Faktor C sogar von 0,19 auf 0,25 leicht ansteigt bei ebenfalls gleichen Druckbedingungen.

4.7 Erklärung des anomalen Phasenverhaltens des Squalan + C₂H₆ Systems

4.7.1 Unterkühlung der Flüssig-Flüssig-Entmischung

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten der großen Hysteresis bei der Äthan + Squalan Mischung könnte darin liegen, daß die Abkühlungsrate viel zu groß war, so daß man über den Bereich der unterkühlten Flüssigkeit in den Glaszustand gelangte.

Sieht man sich nämlich die Abkühlungsraten anderer Autoren an, so werden hier äußerst niedrige Temperaturänderungen pro Minute angegeben. So benutzte Flory (21) zur Untersuchung von Entmischungserscheinungen in Polymeren eine Abkühlungsrate zwischen $0,01^{\circ}$ und $0,05^{\circ}$ pro Minute. Die Phasentrennung konnte auch durch geringe Wärmezufuhr vom heterogenen Gebiet in das homogene beobachtet werden. Die Entmischungstemperaturen wurden durch beide Methoden genau wiedergegeben. Die Reversibilität der Entmischungstemperaturen war jedoch nur dann gegeben, wenn man nicht mehr als einige zehntel Grad in das Koexistenzgebiet abkühlte. Bei diesen geringen Abkühlungsraten war es auch gleich, ob gerührt wurde oder nicht.

In dieser Arbeit wurde mit rund 2° pro Minute abgekühlt und mit $0,5$ bis 5° je nach Versuch wieder aufgeheizt. Es wurde jedoch bewußt eine so große Abkühlungsrate gewählt, um mit Sicherheit in den unterkühlten Bereich be-

züglich der Verfestigung zu gelangen, da nach phasentheoretischen Überlegungen (siehe 4.8) die Flüssig-Flüssig-Entmischung in der unterkühlten Flüssigkeit beobachtet werden sollte.

4.7.2 Allgemeine Betrachtung zur Bildung eines Glaszustandes

Wird eine Flüssigkeit abgekühlt, so erstarrt sie beim Schmelzpunkt und bildet Kristalle aus. In einem V-T-Diagramm äußert sich dieser Vorgang durch einen scharfen Volumensprung. Bleibt die Kristallisation aus, so erhält man eine unterkühlte Flüssigkeit.

Die unterkühlte Flüssigkeit zeichnet sich durch eine hohe Viskosität aus. Die flüssigkeitsähnliche Struktur bleibt weiterhin erhalten. Im V-T-Diagramm gibt es einen kontinuierlichen Übergang und keinen exothermen Effekt, wie er beim normalen Auskristallisieren auftritt.

Kühlt man weiter ab, so erreicht man bei T_g die Glasstemperatur, wo die unterkühlte Flüssigkeit in den Glaszustand übergeht. Die molekularen Einheiten und Kräfte bleiben in der Flüssigkeit, in der unterkühlten Flüssigkeit und im Glas unverändert. Man erhält einen kontinuierlichen Übergang von der Flüssigkeit zum Glas. Der Unterschied liegt lediglich in der hohen Viskosität beim Glas. Von einem Glas spricht man, wenn Viskositäten von größer als 10^{13} poise auftreten.

Das oben Beschriebene wird in der Abb.23 dargestellt und

ist dem Buch von Cowie (75) entnommen.

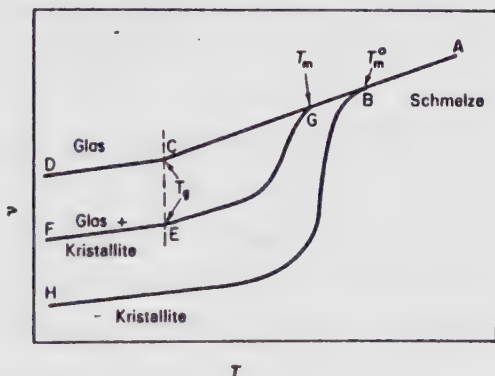


Abb. 23: Schematische Darstellung der Änderung des spezifischen Volumens eines Polymeren mit der Temperatur.

T_g = Glasübergangstemperatur, T_m = Schmelztemperatur

Die Glasstemperatur liegt stets unterhalb der Schmelztemperatur, so daß ein Glas als unterkühlte, eingefrorene Flüssigkeit angesehen werden kann. Das Verhältnis der Glasstemperatur zur Schmelztemperatur beträgt etwa 0,7. D. Turbull beschreibt in einem Review-Artikel in dem Buch von J.D. Mackenzie (69), wann die Bildung eines Glases zu erwarten ist. Die größte Wahrscheinlichkeit liegt vor, wenn das Verhältnis der Siedetemperatur zur Schmelztemperatur $T_B / T_M > 1,6$ beträgt.

4.7.3 Deutung des Phasenverhaltens des C_2H_6 + Squalan Systems

Eine mögliche Erklärung für das anomale Verhalten des

C_2H_6 + Squalan Systems kann eventuell aus der Abb. 26 c gewonnen werden. Ist die gegenseitige Löslichkeit der zwei Komponenten recht gut, so verschiebt sich der kritische Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsaast unter die Verfestigungsfläche. Da die Mischungslücke bei C_2H_6 + Squalan viel tiefer liegt als im CH_4 + Squalan System, kann die Flüssig-Flüssig-Entmischung nur in der unterkühlten Flüssigkeit beobachtet werden. Offensichtlich wird durch die Flüssig-Flüssig-Phasentrennung auch die Unterkühlung aufgehoben, und es resultiert eine Verfestigung. Heizt man anschließend wieder auf, so erhellt sich das Gesichtsfeld nicht bei Überschreiten der Mischungslücke, sondern erst beim Verlassen der Verfestigungsfläche. Diese Vermutung würde auch im Einklang stehen mit der positiven Steigung der zweiten erhaltenen Kurve beim Aufheizen. Die Kurve entspräche also der "Schmelzdruckkurve" der C_2H_6 + Squalan Mischung. Wie aus den Abb. 10 und 13 zu erkennen ist, zeigen beide kritischen Isoplethen der Alkan + Squalan Mischungen deutlich unterschiedliche Kurvenverläufe. Während im CH_4 + Squalan die Kurve ohne Druckextrema zum kritischen Punkt des reinen Squalan läuft und der Gas-Gas-Entmischung 2. Art nahekommt, zeigen die Äste des C_2H_6 + Squalan Systems bei tiefen Temperaturen einen Verlauf von typischer Flüssig-Flüssig-Entmischung.

4.8 Kontinuierliche Übergänge der Phasengleichgewichte von binären Mischungssystemen, bei denen eine Komponente CH_4 ist

Bis vor einiger Zeit wurden die Entmischungserscheinungen von fluiden Mischungen, wie Flüssig-Flüssig-, Flüssig-Gas- und Gas-Gas-Gleichgewichte einzeln diskutiert. In den letzten Jahren ließen sich jedoch durch Hochdruckmessungen kontinuierliche Übergänge zwischen den drei Phasengleichgewichten beweisen.

So konnten Schneider u.a. (70) an CO_2 + Kohlenwasserstoff Systemen mit verschiedenen Kettenlängen einen fließenden Übergang beobachten.

Zur Erklärung dieses Phänomens soll die Abb. 24 dienen, in der die verschiedenen Typen kritischer P-T-Kurven binärer Systeme schematisch dargestellt sind.

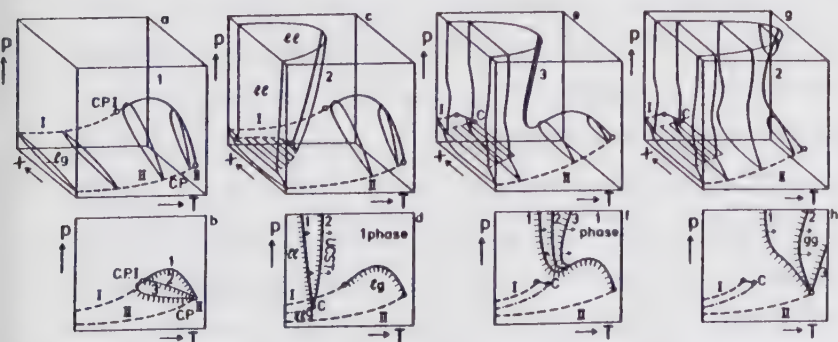


Abb. 24 : P-T-x-Räume und P(T)-Schnitte binärer Kohlenwasserstoff + CO_2 Systeme

Abb. 24 a zeigt den einfachsten Fall. Die Dampfdruckkurven der reinen Komponenten enden jeweils im kritischen Punkt. Die kritische Kurve für das Gleichgewicht flüssig-gas verbindet ununterbrochen die beiden kritischen Punkte, indem die Gleichgewichtskurve über ein Druckmaximum, Temperaturmaximum oder -minimum oder monoton zwischen den kritischen Punkten der reinen Stoffe verläuft.

Tritt bei tiefer Temperatur zusätzlich eine Entmischung in zwei flüssige Phasen auf, so ergibt sich ein Kurvenverlauf wie in Abb. 24 b. Von Punkt C, dem kritischen Endpunkt auf der Dreiphasenlinie flüssig-flüssig-gas, beschreibt der Ast der kritischen Flüssig-Flüssig-Entmischungskurve die Druckabhängigkeit der oberen kritischen Entmischungstemperatur. In diesem Falle steigt sie leicht mit steigendem Druck.

Nimmt die Mischbarkeit in der flüssigen Phase weiterhin ab, so verlagert sich die kritische Flüssig-Flüssig-Entmischungskurve zu höheren Temperaturen, bis sie schließlich mit dem Gas-Flüssig-Gleichgewicht zusammentrifft. In diesem Fall verläuft die kritische Kurve des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes nicht mehr zum kritischen Punkt der tiefersiedenden Komponente, sondern biegt vorher ab und geht in die kritische Flüssig-Flüssig-Entmischungskurve über (Abb. 24 c). Der Ast der kritischen Kurve, der am kritischen Punkt der reinen Komponente I beginnt, endet in C, dem kritischen Endpunkt der Dreiphasenlinie llg.

Wird die gegenseitige Mischbarkeit der Komponenten noch

geringer, so erhält man einen Kurvenverlauf, der ohne Druckmaximum oder - minimum vom kritischen Punkt der Komponente II zu höheren Drücken verläuft. Diesen Kurventyp erhält man bei sogenannter "Gas-Gas-Entmischung 2. Art" (Kurve 2 in Abb. 24 d).

Verschwindet auch noch das Temperaturminimum, so daß die kritische Kurve direkt vom kritischen Punkt der höhersiedenden Komponente zu hohen Drücken und Temperaturen verläuft, so erhält man den Kurvenverlauf 3, der einer "Gas-Gas-Entmischung 1. Art" entspricht.

Alle Typen der abgebildeten Kurven der Abb. 24 sind gefunden worden. Zusammenfassungen entsprechender Systeme finden sich u.a. bei Schneider (5, 70, 71), Rowlinson (29).

Es wurde das Phasenverhalten und die Druckabhängigkeit von CO_2 + Kohlenwasserstoffmischungen und H_2O + Kohlenwasserstoffmischungen mit unterschiedlicher Kettenlänge untersucht.

Ähnliche kontinuierliche Übergänge der einzelnen Gleichgewichte werden bei Oeder und Schneider (1) für CH_4 + Kohlenwasserstoffmischungen beschrieben.

Abb. 25 zeigt aus der Veröffentlichung von Schneider (71) kritische $P(T)$ -Kurven verschiedener CH_4 + Kohlenwasserstoff Systeme.

Den einfachsten Typ zeigt Abb. 26 a, wo die kritische Flüssig-Gas-Gleichgewichtskurve die beiden kritischen Punkte der reinen Komponenten ununterbrochen miteinander verbindet. Zusätzlich wird das Auftreten fester Phasen berücksichtigt.

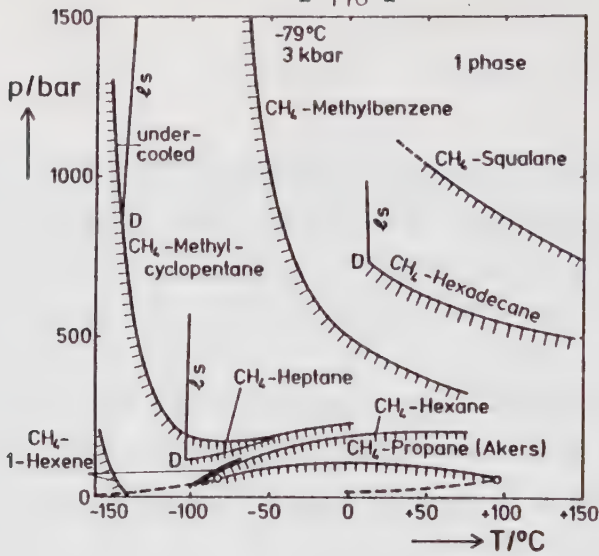


Abb. 25 : Kritische P(T)-Kurven verschiedener CH_4 + Kohlenwasserstoff Systeme

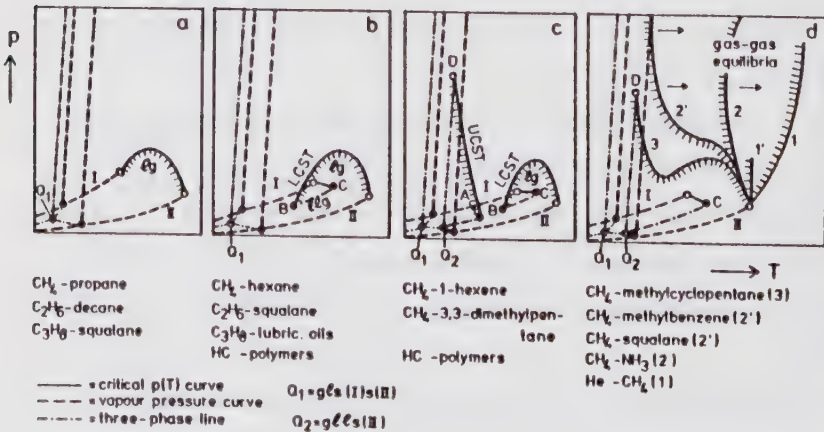


Abb. 26 : P(T)-Diagramm binärer CH_4 + Kohlenwasserstoff Systeme (schematisch)

Die beiden Komponenten werden in der festen Phase als unmischbar angenommen. Der Punkt Q ist ein Quadrupelpunkt, wo eine flüssige und eine gasförmige Phase mit den reinen festen Phasen im Gleichgewicht steht.

Wird der Unterschied in den Molekülgrößen größer, so endet die kritische Kurve, beginnend am kritischen Punkt der Komponente II, nicht am kritischen Punkt des CH_4 , sondern am kritischen Endpunkt B der Dreiphasenlinie IIg (Abb. 26 b). Vom kritischen Punkt des Methans verläuft der Ast der kritischen Kurve zum kritischen Endpunkt C der Dreiphasenlinie. In der Nähe des kritischen Punktes des CH_4 kommt es zur Entmischung in zwei flüssige Phasen. Der Ast von Punkt B gibt die Druckabhängigkeit der unteren kritischen Entmischungstemperatur UKT an und geht kontinuierlich in die kritische Flüssig-Gas-Gleichgewichtskurve über.

In Abb. 26 c besteht die kritische Kurve aus zwei Ästen. Bei tieferen Temperaturen erhält man einen Ast, der oberen kritischen Entmischungstemperaturen OKT entspricht und bei höheren Temperaturen einen Ast, der wie bei Abb. 26 b, zunächst unteren kritischen Entmischungstemperaturen entspricht und schließlich mit der kritischen Flüssig-Gas-Gleichgewichtskurve verschmilzt.

Ein Beispiel dieses Kurventypes stellt das System C_2H_6 + Squalan dar. Nachdem von Horvath (72') der Ast bei höheren Temperaturen gefunden wurde, konnte der Ast bei tieferen Temperaturen in dieser Arbeit vermessen werden (siehe 3.5)

Von der Abb. 26 c gelangt man zur Abb. 26 b, wenn Systeme mit einer besseren Mischbarkeit verwendet werden. Dann rutscht der vom Endpunkt A der Dreiphasenlinie llg beginnende Ast zu so tiefen Temperaturen, daß er unterhalb der Verfestigungsfläche liegt und experimentell nur in einer unterkühlten Schmelze beobachtet werden könnte.

Liegen Systeme mit sehr geringer gegenseitiger Löslichkeit vor, so werden die Äste der kritischen Kurven (UKT bzw. OKT) für das Gleichgewicht flüssig-flüssig zu noch höheren Drücken und Temperaturen verschoben. Schließlich verschmelzen beide Äste unter Ausbildung eines Druckminimums (Typ 3 in Abb. 26 d).

Im Squalan + CH_4 System ist die gegenseitige Löslichkeit bereits so gering, daß es nicht mehr zur Ausbildung eines Druckminimums bzw. Druckmaximums kommt (Kurve 2' in Abb. 26 d). Ein analoges Phasenverhalten konnte Oeder (6) im CH_4 + Toluol System beobachten. Wie im Squalansystem fand auch er keinen Schnittpunkt mit der Kristallisationsfläche.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Typen der Abb. 26 a bis d zeigt als P(T)-Kurven und als dreidimensionale Darstellung die Abb. 27. Dabei entspricht a und b dem Phasenverhalten des C_2H_6 + Squalan und c und d dem Übergang einer Flüssig-Flüssig-Entmischung mit geringer gegenseitiger Löslichkeit zum Gas-Gas-Gleichgewicht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch in dieser Arbeit kontinuierliche Übergänge der verschiedenen Entmischungsformen gefunden wurden.

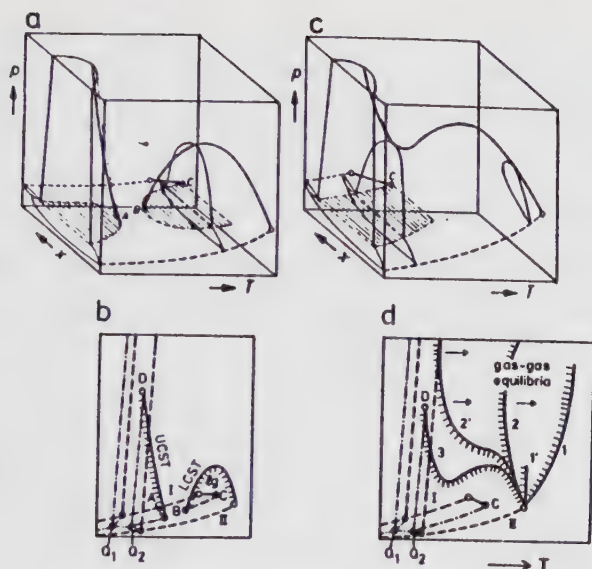


Abb 27 : Phasengleichgewichte und kritische Phänomene
in binären Systemen (schematisch)

Werden Komponenten von nahezu gleicher Größe und Polarität untersucht, wie $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$, so ist die gegenseitige Löslichkeit so gut, daß erst bei sehr tiefen Temperaturen eine Flüssig-Flüssig-Entmischung auftritt. Das resultierende Phasenverhalten entspricht der Abb. 24 b, nur mit dem Unterschied, daß die kritische Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtskurve bei höheren Drücken die Kristallisationsfläche schneidet.

Verwendet man als zweite Komponente jedoch eine polare, so wird die gegenseitige Löslichkeit, wie im $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ System, verschlechtert, und die kritische Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtskurve verschiebt sich deutlich zu höheren Temperaturen. Das Phasenverhalten entspricht weiterhin der

Abb. 24 b.

Erst bei starker Änderung der Molekülgröße der zweiten Komponente, z.B. bei dem CH_4 + Squalan System, nimmt die gegenseitige Löslichkeit so stark ab, daß die kritische Flüssig-Flüssig-Entmischungskurve zu hohen Temperaturen verschoben wird und mit der kritischen Flüssig-Gas-Gleichgewichtskurve verschmilzt. Man erhält einen Kurvenverlauf wie in Abb. 26 d 2' ohne Druckextrema.

Eine Zusammenfassung des oben Gesagten wird durch die Abb. 28 verdeutlicht. Sehr deutlich ist der fließende Übergang von typischer Flüssig-Flüssig-Entmischung (CH_4 + CF_4 ; CH_4 + CHF_3) zu Flüssig-Flüssig-Entmischungsformen, wie im CH_4 + Squalan System, zu erkennen, die denen einer "Gas-Gas-Entmischung 2. Art" nahekommen.

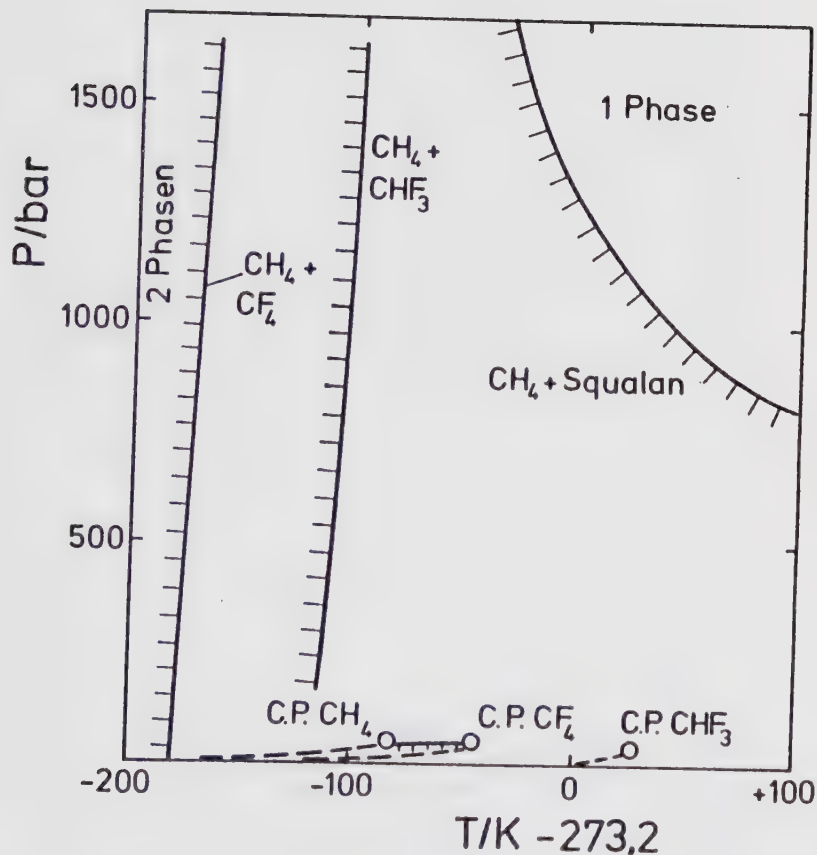


Abb. 28 : Kritische $P(T)$ -Kurven binärer CH_4 - Systeme aus dieser Arbeit, zur Charakterisierung der fließenden Phasenübergänge

5. Tabellen der Meßwerte

Tab. 5 Entmischungstemperaturen in Abhängigkeit vom Druck im System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ bei verschiedenen Konzentrationen

T in $^{\circ}\text{C}$, P in bar, Konzentration in mol% CF_4

4,85 %		18,8 %		28,5 %	
P	T	P	T	P	T
1410	-155,3	1662	-149,85	600	-174,15
1285	-157,65	1510	-158,55	450	-177,15
1151	-160,15	1367	-161,1	300	-180,2
1000	-163,15	1225	-163,25	150	-183,8
858	-166,25	1072	-165,95		
711	-169,3	912	-168,25		
571	-172,4	777	-170,45	38,4 %	
425	-175,87	633	-172,05	1447	-160,4
276	-179,25	461	-174,1	1300	-162,6
		157	-178,35	1164	-164,3
				1022	-166,0
				885	-167,6
10,43 %				750	-169,2
1605	-153,75	28,5 %		597	-171,05
1430	-157,0	1650	-160,35	455	-173,0
1290	-160,4	1500	-162,45	315	-174,9
1130	-163,05	1200	-164,35	120	-178,1
992	-165,9	1050	-166,5		
852	-168,4	900	-168,5		
710	-172,35	750	-171,65		
570	-173,8				

45,3 %		58,0 %		68,9 %	
P	T	P	T	P	T
1508	-160,15	1387	-161,75	1400	-163,3
1416	-160,85	1260	-163,55	1260	-165,2
1265	-162,9	1118	-165,85	1122	-167,25
1118	-164,55	967	-167,65	970	-169,55
977	-166,3	832	-169,3	832	-171,7
840	-167,95	688	-170,75	687	-174,35
696	-169,85	552	-172,4	535	-176,55
550	-171,75	412	-174,35	406	-177,7
400	-173,8	263	-176,65	260	-179,55
260	-176,05	120	-178,75	121	-181,1
54,3 %		63,2 %		80,2	
1515	-159,6	1530	-160,1	1453	-167,3
1400	-161,4	1405	-161,8	1355	-168,65
1266	-163,4	1265	-164,14	1206	-170,5
1135	-165,0	1122	-166,5	1002	-173,0
980	-166,75	980	-169,0	925	-174,25
827	-168,55	837	-170,35	785	-176,6
695	-170,2	696	-172,05	642	-178,3
545	-172,2	560	-173,55	498	-180,0
412	-174,1	415	-176,0	363	-182,45
270	-176,4	2273	-177,6	165	-185,2
130	-178,25				

85,9 %		92,8 %	
P	T	P	T
1340	-170,05	1600	-160,3
1145	-172,4	1445	-161,6
925	-175,1	1285	-165,1
728	-178,35	1147	-167,05
518	-180,8	1005	-169,65
355	-183,6	850	-172,25
172	-185,2	715	-174,1
		542	-177,05
		408	-179,45
		280	-181,2
		118	-184,7

Tab. 6 Entmischungstemperaturen in Abhängigkeit vom Druck im System $\text{CH}_4 + \text{CHF}_3$ bei verschiedenen Konzentrationen
T in $^{\circ}\text{C}$, P in bar, Konzentration in mol% CHF_3

14,5 %		23,7 %		27,0 %	
P	T	P	T	P	T
1850	-100,15	1484	-101,35	1335	-102,3
1627	-102,2	1345	-102,5	1187	-103,5
1544	-103,2	1223	-103,6	1042	-104,7
1425	-104,3	1081	-104,7	992	-104,9
1260	-105,7	967	-105,7	777	-106,7
1138	-107,6	860	-106,2	661	-107,6
1050	-108,4	735	-107,35	546	-108,55
927	-109,0	635	-108,1	445	-109,2
900	-109,3	518	-108,9	355	-110,4
862	-109,65	445	-109,65		
855	-110,0	350	-110,65		
771	-110,75	250	-111,4	32,0 %	
654	-111,75			1675	-100,55
537	-112,75			1556	-101,9
345	-115,0	27,0 %		1395	-102,25
		1949	- 97,45	1265	-103,25
		1845	- 98,3	1142	-103,65
		1695	- 99,5	1022	-104,5
23,7 %		1575	-100,4	865	-105,65
1682	-100,1	1460	-101,3	750	-106,6
1605	-100,5				

32,0 %		41,4 %		43,2 %	
P	T	P	T	P	T
638	-107,5	1872	- 98,1	672	-108,3
500	-108,6	1737	- 99,15	575	-108,9
387	-109,6	1607	-100,15	490	-109,4
212	-110,1	1460	-101,35	333	-110,25
		1201	-103,35		
		1085	-104,25		
		927	-105,45		
36,1 %		816	-106,6	45,7 %	
1819	- 99,1	682	-107,3	1827	-102,3
1675	- 99,7	585	-108,1	1688	-103,2
1572	-100,55	487	-108,75	1541	-104,1
1467	-101,6	330	-110,05	1377	-104,9
1260	-103,2			1247	-105,5
1145	-104,0			1118	-105,8
872	-106,0			993	-106,7
796	-106,5	43,2 %		858	-107,4
661	-107,5	1870	-101,75	722	-108,25
550	-108,3	1767	-102,2	635	-108,7
432	-109,1	1657	-102,5	512	-109,35
346	-110,2	1580	-102,8		
		1445	-103,8		
		1285	-104,7		
		1160	-105,5		
		1017	-106,35		
		886	-107,1		
		790	-107,6		

50,4 %		52,1 %		54,3 %	
P	T	P	T	P	T
1714	-103,0	1515	-108,6	676	-115,35
1560	-104,1	1410	-109,45	570	-116,0
1420	-105,05	1174	-111,0	477	-116,25
1265	-106,2	1055	-111,7		
1145	-107,2	936	-112,35		
1022	-107,8	826	-113,3		
868	-108,7	710	-114,0		
737	-109,7	597	-114,7		
644	-110,25	490	-115,2		
522	-111,0	340	-116,1		
51,4 %		54,3 %			
1860	-108,0	1900	-107,7		
1733	-108,45	1770	-108,6		
1712	-108,45	1632	-109,4		
1603	-108,7	1501	-110,35		
1450	-109,4	1372	-110,8		
1292	-110,3	1270	-111,65		
1257	-110,3	1133	-112,3		
920	-111,7	1035	-113,0		
722	-112,3	925	-113,6		
624	-112,6	862	-114,05		
411	-113,6	760	-114,75		

Tab. 7 Entmischungstemperaturen in Abhängigkeit vom Druck im System CH_4 + Squalan bei verschiedenen Konzentrationen

T in $^{\circ}\text{C}$, P in bar, Konzentration in Gew% CH_4

17,9 %		20,7 %		30,9 %	
P	T	P	T	P	T
1600	-142,63	660	- 45,6	1747	- 55,7
1174	-133,35	575	- 24,6	1630	- 50,8
1070	-130,7	510	- 0,25	1542	- 46,66
990	-129,0			1450	- 42,00
903	-124,7			1370	- 39,77
835	-118,4	25,4 %		1310	- 35,63
722	-111,7	1780	- 78,9	1217	- 28,7
645	-102,4	1646	- 73,5	1132	- 20,77
550	- 89,5	1553	- 68,8	1045	- 11,08
		1510	- 66,8	938	+ 5,95
		1375	- 59,83	866	+ 22,43
		1320	- 55,77	805	+ 44,23
20,7 %					
1435	- 99,93	1235	- 50,33		
1357	- 97,3	1212	- 48,9		
1311	- 94,7	1062	- 35,48		
1077	- 85,43	785	+ 3,93		
940	- 77,9				
845	- 70,53				
760	- 62,53				

38,0 %		52,9 %		63,6 %	
P	T	P	T	P	T
1675	- 40,15	1887	- 41,2	1423	- 13,7
1650	- 39,5	1822	- 38,7	1398	- 12,13
1563	- 35,28	1727	- 34,2	1317	- 5,5
1424	- 26,85	1630	- 28,98	1235	+ 1,58
1388	- 21,00	1540	- 23,65	1155	+ 9,48
1245	- 12,8	1439	- 15,5	1084	+ 18,15
1150	- 1,55	1355	- 8,15	1060	+ 21,95
1055	+ 11,85	1221	+ 5,23	1022	+ 28,03
963	+ 34,3	1146	+ 15,3	975	+ 36,4
903	+ 56,35	1065	+ 29,1	972	+ 36,7
898	+ 56,73	965	+ 50,3	920	+ 42,68
				905	+ 54,4

44,9 %		59,7 %		69,1 %	
1742	- 35,2	1755	- 34,65	1815	- 39,9
1713	- 34,55	1698	- 32,05	1775	- 37,8
1615	- 29,88	1616	- 27,27	1677	- 33,3
1530	- 26,15	1607	- 26,9	1600	- 29,35
1398	- 19,4	1530	- 22,23	1512	- 23,9
1255	- 5,6	1439	- 15,6	1408	- 17,1
1245	- 3,2	1335	- 6,7	1317	- 9,6
1142	+ 13,73	1220	+ 5,6	1215	- 0,05
1055	+ 30,18	1137	+ 16,68	1132	+ 9,4
966	+ 53,48	1055	+ 30,58	1050	+ 21,6
		975	+ 48,35	950	+ 41,3

74,3 %		90,7 %	
P	T	P	T
1240	- 12,75	1767	- 73,9
1105	+ 2,4	1441	- 63,7
1082	+ 2,7	1365	- 58,15
1042	+ 9,75	1280	- 53,6
1032	+ 12,5	1277	- 55,4
1027	+ 14,0	1200	- 49,3
987	+ 20,52	1108	- 42,8
930	+ 32,15	1006	- 35,5
928	+ 32,25	942	- 25,8
		845	- 13,5

83,8 %	
1777	- 60,6
1656	- 56,0
1552	- 52,6
1474	- 49,55
1385	- 45,1
1307	- 40,5
1223	- 34,5
1138	- 27,6
1045	- 17,6
948	- 4,4
852	+ 13,85

Tab. 8 Entmischungstemperaturen in Abhängigkeit vom
Druck im System C_2H_6 + Squalan bei verschiedenen
Konzentrationen

T in $^{\circ}C$, P in bar, Konzentration in Gew% C_2H_6

39,3 %		45,6 %		54,6 %	
P	T	P	T	P	T
1108	-101,1	491	- 94,6	beim Aufheizen	
862	-100,6	365	- 93,6	1569	- 51,3
687	-100,1	beim Aufheizen		1405	- 53,0
515	-101,3	1775	- 63,3	950	- 57,0
330	-100,5	1652	- 65,3	410	- 63,0
beim Aufheizen		1290	- 67,6	265	- 65,6
1108	- 66,3	1232	- 68,7		
987	- 68,0	1095	- 70,0		
862	- 68,5	950	- 70,6	62,1 %	
515	- 71,1			1825	-106,5
330	- 72,6			1315	-102,6
		54,6 %		1150	-100,6
		1090	- 97,0	925	- 99,2
45,6 %		800	- 94,6	742	- 96,6
1290	- 99,2	680	- 92,0	beim Aufheizen	
1095	- 99,3	555	- 91,0	1480	- 53,5
815	- 96,6	410	- 89,6	1357	- 54,6
650	- 95,3	265	- 89,0	1150	- 56,0
				925	- 58,1

68,8 %		79,9 %	
P	T	P	T
1653	-107,3	977	-113,7
1347	-106,7	830	-112,2
1216	-105,7	685	-111,9
983	-104,3	445	-109,7
400	-102,6	270	-108,5
beim Aufheizen		beim Aufheizen	
1520	- 59,0	1367	- 64,0
1347	- 59,6	1234	- 65,0
1216	- 60,7	1109	- 66,3
1108	- 62,3	977	- 68,3
983	- 63,0	830	- 69,3
835	- 63,7	685	- 71,2
706	- 64,7	565	- 72,0
537	- 65,7	445	- 73,6

Tab. 9 Flüssig-Gas-Gleichgewichtstemperaturen in Abhängigkeit vom Druck im System $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ bei verschiedenen Konzentrationen +

T in $^{\circ}\text{C}$, P in bar, Konzentration in mol% CF_4

22,2%		33,6 %		46,98 %	
P	T	P	T	P	T
12,0	-118,3	11,3	-117,0	11,5	-115,0
12,5	-117,5	12	-115,2	13,5	-109,0
14	-113,6	14	-110,6	14,4	-107,8
19	-105,1	16,6	-106,8	15,3	-105,5
19,5	-104,8	16,7	-106,6	15,9	-104,0
23	- 99,9	20	-101,5	17,9	- 99,5
23,5	- 99,4	20,8	-100,3	19,7	- 98,3
25,6	- 96,5	24,5	- 95,6	23	- 92,6
26,5	- 95,9	24,95	- 95,0	25,6	- 89,3
29,6	- 92,1	31,15	- 88,5	26	- 88,7
31	- 91,1	32	- 87,3	28,0	- 86,3
34,7	- 87,4	35,5	- 83,5	29,5	- 85,0
35,4	- 87,0	41,5	- 77,8	32	- 82,5
40,4	- 82,6	41,7	- 78,0	34,5	- 79,0
41	- 82,2	46,4	- 73,6	34,5	- 79,2
41,2	- 82,1	47,55	- 73,3	38,5	- 75,3
42	- 82,0			42,5	- 71,25
45	- 79,5			44,5	- 71,0
47	- 78,8				

55,7 %		68,1 %		76,9 %	
P	T	P	T	P	T
16,5	-101,0	31,6	- 68,5	42,5	- 52,3
16,6	-101,3	32,85	- 67,0	43,5	- 50,0
17,5	- 98,6	33,0	- 65,75		
18,5	- 96,3	34,5	- 63,9		
18,95	- 96,3	36,9	- 62,3	~100 %	
19,5	- 92,8	42	- 55,5	21,3	- 66,0
24,2	- 88,0	45	- 52,3	22,25	- 63,45
24,25	- 88,5	45	- 51,2	23,7	- 60,5
27,1	- 84,6			29,05	- 54,0
28,3	- 83,8			32,6	- 51,2
30,3	- 80,3	76,9 %		35,9	- 46,0
32	- 78,25	24,1	- 75,0		
33,15	- 77,0	27,5	- 69,6		
38,5	- 72,6	28,25	- 69,3		
40,5	- 69,3	29,0	- 67,3		
41,1	- 69,6	31	- 65,25		
42,65	- 68,6	32,3	- 63,5		
43,3	- 66,5	32,95	- 62,6		
44,5	- 66,8	35,3	- 60,0		
47,9	- 63,6	35,55	- 59,6		
		38,5	- 58,25		
		38,75	- 57,0		
		39,7	- 55,8		
		40,5	- 54,6		

+ Die Konz. von 22,2 bis 55,7 mol% CF_4 entsprechen der Siedelinie und die Konz. 68,1 und 76,9 mol% CF_4 eventuell der Taulinie.

Tab. 10 Schmelzdruckkurve von CF_4
T in $^{\circ}\text{C}$, P in bar

P	T
1575	-155,87
1442	-157,5
1302	-159,9
1142	-161,9
1000	-164,5
857	-166,9
707	-169,6
570	-172,05
418	-175,0
277	-177,7

Literaturverzeichnis

- (1) D. Oeder und G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 229 (1969)
- (2) G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 10 (1966)
- (3) Z. Alwani, und G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 294 (1969)
- (4) K.G. Liphard, Diplomarbeit 1974, Bochum
und K.G. Liphard und G.M. Schneider, J. Chem. Thermodyn. 7, 805 (1975)
- (5) G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 497 (1966)
- (6) D. Oeder, Dissertation, Karlsruhe 1969
- (7) K. Peter, Dissertation, Bochum 1974
- (8) C.M. Knobler und C.J. Pings, J. Chem. Eng. Data 10, 129 (1965)
- (9) F. Din, Thermodynamic Functions of Gases, Vol. 3
London, 1961
- (10) E. Kuss und M. Taslimi, Chem. Ing. Tech. 42, 1073 (1970)
- (11) Y. Hou und J. Martin, A.I.Ch.E. Journal, 5, 125 (1961)
- (12) R.W. Gallant, Physical Properties of Hydrocarbons,
Houston 1968
- (13) J.M. Croll und R.L. Scott, J. Phys. Chem. 62, 954 (1958)

- (14) G.M. Schneider, Z. physik. Chem. NF 41, 327 (1958)
- (15) E.U. Franck, K. Roth und G. M. Schneider
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 5 (1966)
- (16) R. Paas, Diplomarbeit, Bochum 1974
- (17) Z. Alwani, unveröffentlichte Messung
- (18) J.C. Forman und G. Thodos, A.I.Ch.E. Journal
6, 206 (1960)
- (19) B.A. Wolf, Makromol. Chem. 173, 241 (1973)
- (20) E. Jenckel, Z. Naturforsch. 7a, 682 (1952)
- (21) A. R. Shultz und P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc.
74, 4760 (1952)
- (22) R.D. Goodwin und R. Prydz, J. Chem. Thermodyn.
4, 127 (1972)
- (23) T.E. Morsy und D. Straub, Kältetech. - Klimatisierung
20, 210 (1968)
- (24) W.B. Kay, Accounts of Chem. Res. 1, 344 (1968)
- (25) U. Deiters, persönl. Notizen
- (26) R.C. Reid und T.K. Sherwood, The Properties of
Gases and Liquids, 2nd Edition 1966
- (27) Internat. Data Series, Selected Data on Mixtures,
Thermodynamics Research Center, Texas A&M Univer.
- (28) R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen,
Springer Verlag 1956
- (29) J.S. Rowlinson, Liquids und Liquid Mixtures,
London, Butterworths 1969
- (30) G. Rehage, Z. Naturforsch. 10a, 300 (1955)
- (31) I. Prigogine und R. Defay, Chemische Thermodynamik
Leipzig 1962

- (32) G.M. Schneider, Ullmanns Encyklopädie der tech. Chem. 4. Auflage, Band I, Seite 1 ff
- (33) St. von Tapavicza und J.M. Prausnitz, Chem. Ing. Tech. 47, 552 (1975)
- (34) M.D. Donohue und J.M. Prausnitz, Can. J. Chem. 53, 1586 (1975)
- (35) P.J. Flory, J. Chem. Phys. 10, 51 (1942)
- (36) M.L. Huggins, J. Phys. Chem. 46, 151 (1942)
- (37) R.N. Lichtenthaler, D.D. Liu und J.M. Prausnitz Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 470 (1974)
- (38) G. Scatchard, Trans. Far. Soc. 33, 160 (1937)
- (39) J.H. Hildebrand und R.L. Scott, Regular Solutions Englewood Cliffs, N. J. 1962
- (40) K.L. Lewis und L.A.K. Staveley, J. Chem. Thermodyn. 7, 855 (1975)
- (41) P.J. Flory und A. Abe, J. Am. Chem. Soc. 88, 2887 (1966)
- (42) J.H. Hildebrand, Chem. Rev. 44, 37 (1949)
G. Scatchard, Chem. Rev. 8, 321 (1931)
- (43) M. Simon und C.M. Knobler, J. Chem. Thermodyn. 3, 657 (1971)
- (44) C.A. Eckert und J.M. Prausnitz, A.I.Ch.E. Journal 11, 886 (1965)
- (45) E.M.D. Siebert und C.M. Knobler, J. Phys. Chem. 75, 3863 (1971)
- (46) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, I. Band, 3. Teil, Springer Verlag

- (47) Diss. Far. Soc. 49, 6 ff (1970)
- (48) A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, J. Wiley & Sons, Inc. N.Y. 1968
- (49) R.N. Lichtenthaler, D.S. Abrams und J.M. Prausnitz, Can. J. Chem. 51, 3071 (1973)
- (50) S. Beret und J.M. Prausnitz, A.I.Ch.E. Journal 21, 1123 (1975)
- (51) R.A. Orwoll und P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 89, 6814 (1967)
- (52) H. Tompa, Trans. Far. Soc. 48, 363 (1952)
- (53) S.E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 68, 1963 (1946)
- (54) M. Croucher und D.D. Patterson, J. Chem. Soc. Far. Trans.II 70, 1479 (1974)
- (55) D.W. van Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1972
- (56) R.B. Seymour, Introduction to Polymer Chem. Mc Graw-Hill Kogakusha, Ltd. Tokio 1971
- (57) B.E. Eichinger, Trans. Far. Soc. 64, 2053 (1968)
- (58) A. Neckel, Mh. Chem. 92, 468 (1961)
- (59) P. Engels, Dissertation, Karlsruhe 1970
- (60) G. Götze, Dissertation, Bochum 1976
- (61) P. Jeschke, Diplomarbeit, Bochum 1977
- (62) W.J. Hamer und G. Scatchard, J. Am. Chem. Soc. 57, 1805 (1935)
- (63) J.F. Heil und J.M. Prausnitz, A.I.Ch.E. Journal 12, 678 (1966)
- (64) H. Renon und J.M. Prausnitz, A.I.Ch.E. Journal 14, 135 (1968)

- (65) R.V. Orye und J.M Prausnitz, Ind. Eng. Chem.
57, No 5, 19 (1965)
- (66) G.M. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 86, 127 (1964)
- (67) T.M. Reed, J. Phys. Chem. 63, 1798 (1959)
- (68) G. Scatchard und G.M. Wilson, J. Am. Chem. Soc.
86, 133 (1964)
- (69) J.D. Mackenzie, Modern Aspects of the Vitreous State,
Vol. I und Vol. II, London 1960
- (70) G.M. Schneider, Chem. Ing. Tech. 39, 649 (1967)
- (71) G.M. Schneider, Pure appl. Chem. 47, 277 (1976)
- (72) E. Horvath, Diplomarbeit, Karlsruhe 1965
- (73) G.M. Schneider, Advances in Chem. Phys. Vol. XVII,
1 (1970)
- (74) G.M. Schneider, Fortsch. Chem. Forsch. 13, 559 (1970)
- (75) J.M.G. Cowie, Polymers: Chemistry and Physics of Modern
Materials, Intertext Books, Billing&Sons Ltd. London 1973

Verzeichnis der Lieferfirmen

F	1	Vakuumschmelze Hanau
F	2	Armco Steel Corp., Middleton, Ohio, USA
F	3	Aminco, CT G.m.b.H., Hamburg
F	4	IWK Industrierwerke Karlsruhe
F	5	IWK
F	6	Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA
F	7	Intersonde Ltd., Edware, Middx. U. K.
F	8	Hottinger-Baldwin-Meßtechnik, G.m.b.H. Darmstadt
F	9	Heise Bourdon Tube Comp., Newton, Conn. USA
F	10	HIP High Pressure Equipment, Erie, Penn. USA
F	11	DSC-Gerät, Perkin-Elmer, Überlingen
F	12	Messer-Griesheim, Düsseldorf
F	13	Werner Guenther Analysen (WGA), Düsseldorf
F	14	R. Fuess, Berlin

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich für die Stellung des Themas, sowie für viele wertvolle Hinweise und klärende Diskussionen während der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. Findenegg danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dipl.-Chemiker U. Deiters danke ich für die Berechnungen der kritischen $P(T)$ -Kurven mit Hilfe der Redlich-Kwong-Gleichung und für die Aufstellung eines Rechenprogramms zur Berechnung von G_m^E nach der Neckel-Methode.

Ferner danke ich allen Institutsangehörigen, die mir beim Zustandekommen dieser Arbeit geholfen haben.

Lebenslauf

26.2.1948	Reinhold Paas geboren in Wattenscheid Vater: Wilhelm Paas Mutter: Irmgard Paas, geb. Müller
1954 - 1959	Volksschule in Wattenscheid
1959 - 1968	Jungengymnasium in Wattenscheid
28.5.1968	Abitur
1.7.1968 - 30.9.1969	Bundeswehrzeit
1969 - 1973	Studium der Chemie an der Ruhr- Universität Bochum
Oktober 1973 - Juli 1974	Diplomarbeit "Phasenverhalten des ternären Systems $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$ bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken"
ab Oktober 1974	Doktorarbeit
1.10.1974 - 30.9.1975	wiss. Hilfskraft
ab 1.10.1975	wiss. Assistent (m.d.V.b.) am Lehr- stuhl für physikalische Chemie II

